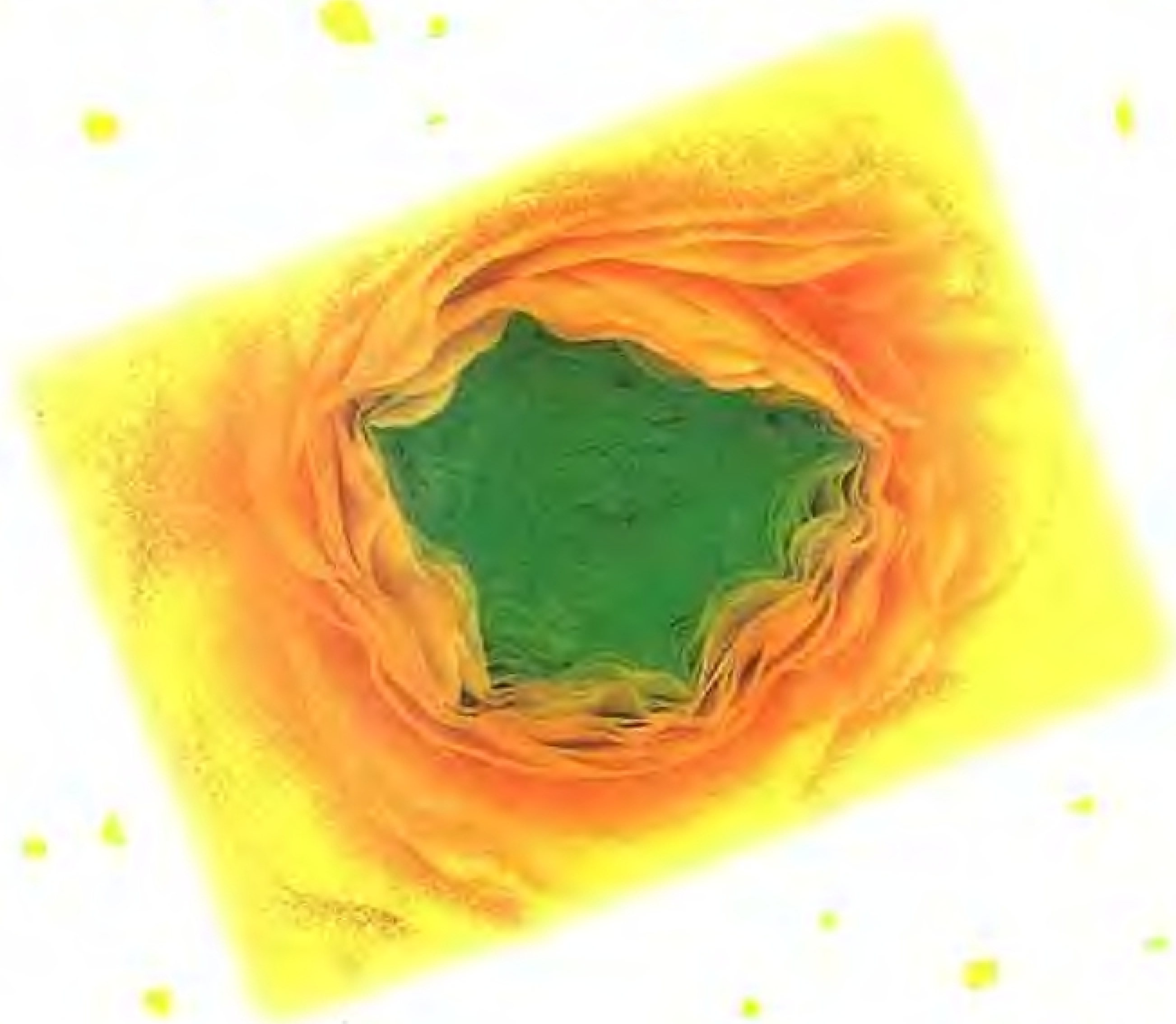
Encyclopedia of Cosmetic Chemistry and Technology

化妆品化学与工艺技术大全

（上册）

裘炳毅·编著



中国轻工业出版社

VISIT…

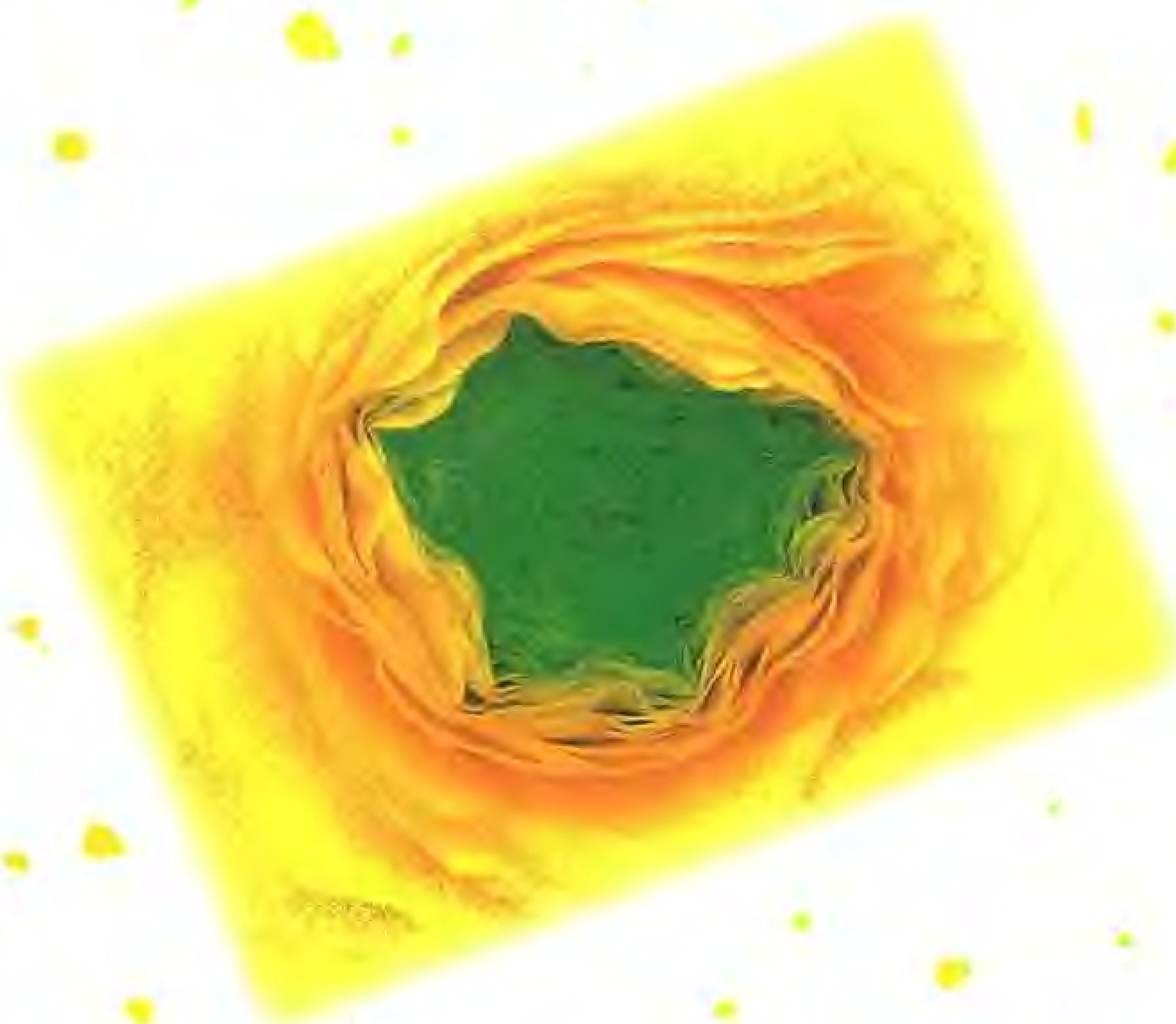
LANZAROTE Caliente.com

Encyclopedia of Cosmetic Chemistry and Technology

化妆品化学与工艺技术大全

（下册）

裘炳毅・编著



中国轻工业出版社

化妆品化学与工艺技术大全

上　册

裘　炳　毅　编著

中国轻工业出版社

化妆品化学与工艺技术大全

下 册

裘 炳 毅 编著

中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

化妆品化学与工艺技术大全/裘炳毅编著. - 北京: 中国轻工业出版社, 1997.6
ISBN 7-5019-2070-2

Ⅰ.化… Ⅱ.裘… Ⅲ.化妆品-生产工艺-手册 Ⅳ.TS658-62

中国版本图书馆CIP数据核字(97)第01420号

责任编辑: 章爱娣

*

中国轻工业出版社出版发行
(100740北京市东长安街6号)
中国人民警官大学印刷厂印刷 新华书店经销
1997年5月第1版 1997年5月第1次印刷
开本: 787×1092 1/16 印张: 103
字数: 2451 千字 印数: 1—2000 册
定价: 240.00 元(上下册)

京工商广临字305号

前　言

化妆品工业是一门新兴的精细化学品工业。随着人民物质、文化生活的不断提高和社会的进步，化妆品已开始成为我国人民点缀和美化生活的日常消费必需品。近10多年来，我国化妆品工业无论在新产品和新原料的开发上，还是在制造工艺和设备以及与化妆品有关的技术方面都有较大的发展。为了适应我国化妆品工业发展和培养这方面的专门人材，需要有一本层次较高，既能反映现代化妆品科学和工艺，又符合我国现今化妆品生产实际和技术水平的专著。本书编写的目的就在于此。

本书具有一定的理论深度，内容面广，论述较详细，反映了90年代世界化妆品科学和工艺的先进水平，并力求使有关学科的理论与化妆品生产实际相结合。每章书后都附有参考文献，供读者进一步查阅。

本书上、下册共分七篇。第一篇化妆品原料，对12大类化妆品原料特性、应用和市售商品进行较详细的讨论，毒理学的数据也尽可能地提供。这部分内容主要来自近年国内外化妆品原料公司的技术资料和1989年以来的化妆品方面的文献，反映了90年代以来世界化妆品原料发展现状和水平。特别是对表面活性剂、水溶性聚合物、防腐剂、防晒剂；对化妆品和疗效化妆品的特殊成分都作了较详细系统的论述。

第二篇结合化妆品生产实践，较详细系统地论述表面化学和胶体化学方面的有关理论，有较高的理论深度，针对性也较强，其中的《乳化和乳状液》、《化妆品流变学概要》两章内容较详尽。

第三至六篇为各类化妆品各论。全面系统地介绍各类化妆品的配方原理、典型配方实例和评估方法。这些配方主要来自国内外化妆品杂志、专著、专利文献和公司技术资料，有传统的配方，也有较新的配方。所列配方虽经筛选，但仅供参考，读者采用时应通过实验验证和改进，同时也要注意避免侵犯专利权。

第七篇结合我国化妆品的生产现状，论述大规模现代化化妆品工业的生产设备和生产管理。这部分内容图文并茂，实用性强，内容也较新颖。现代化的生产设备和气溶胶制品的生产技术以及工艺在国内已出版的有关书籍中介绍得较少；《化妆品生产用水和污水处理》以及《化妆品生产过程的质量控制和质量保证》，这些内容对提高我国化妆品质量是较重要的问题。

本书在开始拟定编写大纲时，得到了北京日化学会副理事长王明同志热情的支持和肯定。在编写过程中，广东省香化协会和一些厂家提供了学习、交流和实践的机会，特别是广州市中外合资丹芭碧化妆品有限公司提供了长期实践的场所。这些实践经验是写好本书不可缺少的基础。林文湘高级工程师在整理手稿和校对资料方面给予了积极的帮助，高志红工程师在我写作期间分担较多的研究工作。在此，向上述单位和个人表示诚挚的

谢意。

鉴于作者水平所限，本书内容涉及面广，历时3年多，独立完成这样大的工作量确实存在一些困难，书中难免有不妥之处，恳请读者和同行专家批评指正。

裘炳毅　1996年10月

于广州华南师大化学系精细化工研究室

目　录

绪论……(1)
一、化妆品概述……(1)
二、化妆品的分类……(3)
三、疗效化妆品……(9)
参考文献……(12)

第一篇　化妆品原料

第一章　油脂、蜡类……(16)
第一节　动植物油脂、蜡的组成、性质和使用……(16)
一、动植物油脂、蜡的结构和组成……(16)
二、化妆品用油脂的物理化学性质……(17)
三、油脂、蜡类原料的使用……(21)
第二节　植物油脂、蜡……(22)
一、化妆品和药物基质使用的超精炼植物油脂……(24)
二、各种植物油脂、蜡的组成和特性……(26)
第三节　动物油脂、蜡……(40)
一、动物油……(40)
二、动物油脂……(42)
三、动物蜡……(43)
第四节　矿物油脂、蜡……(49)
第五节　合成油脂、蜡……(54)
一、羊毛脂衍生物……(54)
二、角鲨烷……(65)
三、聚硅氧烷……(65)
四、马来化豆油……(72)
参考文献……(73)
第二章　脂肪酸、醇和酯……(77)
第一节　高级脂肪酸……(77)
第二节　高级脂肪醇……(80)
第三节　脂肪酸酯……(81)
第四节　异硬脂酸及其衍生物……(84)

参考文献……(88)
第三章　表面活性剂……(91)
第一节　阴离子表面活性剂……(92)
一、N－酰氨基酸及其盐……(92)
二、羧酸盐和羧酸酯盐……(98)
三、磷酸单酯和双酯及其盐……(102)
四、磺酸及其盐……(103)
五、硫酸酯盐……(113)
第二节　阳离子表面活性剂……(116)
一、烷基胺盐……(118)
二、烷基咪唑啉盐……(120)
三、乙氧基化胺类……(122)
四、季铵盐……(123)
五、杂环阳离子表面活性剂……(133)
六、DNP阳离子表面活性剂……(135)
第三节　非离子表面活性剂……(136)
一、醚类非离子表面活性剂……(137)
二、烷基醇酰胺……(146)
三、氧化胺及其衍生物……(147)
四、酯类非离子表面活性剂……(152)
第四节　两性表面活性剂……(174)
一、甜菜碱类……(174)
二、β－氨基丙酸类……(175)
三、咪唑啉类……(177)
第五节　天然表面活性剂……(180)
参考文献……(183)
第四章　水溶性聚合物……(187)
第一节　水溶性聚合物的性质、作用和分类……(187)
一、聚合物分子在溶液的形态及其在界面上的吸附作用……(187)
二、水溶性聚合物对分散体系的稳定作用——位阻稳定作用……(189)
三、水溶性聚合物与表面活性剂的相互作用……(192)
四、与产物配方相关的水溶性聚合物的性质……(193)
五、用于化妆品的水溶性聚合物应具备的条件……(195)
六、水溶性聚合物的分类……(196)
第二节　有机天然水溶性聚合物……(197)
一、胶原(蛋白)类水溶性聚合物……(197)
二、聚多糖类水溶性聚合物……(211)
第三节　有机半合成水溶性聚合物……(235)

一、改性纤维素类水溶性聚合物……(236)
二、改性淀粉类水溶性聚合物……(258)
第四节 有机合成类水溶性聚合物……(261)
一、聚乙烯醇及其衍生物……(262)
二、聚乙二醇……(264)
三、聚氧化乙烯……(268)
四、聚(甲基乙烯基醚/顺式丁烯二酸)单烷基酯类水溶性聚合物……(270)
五、醋酸乙烯酯/巴豆酸系列共聚物……(273)
六、聚乙烯吡咯烷酮和它的衍生物……(277)
七、丙烯酸、甲基丙烯酸和丙烯酰胺的衍生物……(287)
八、聚季铵盐类水溶性聚合物……(305)
九、聚二甲基硅氧烷类水溶性聚合物……(305)
十、其他有机合成水溶性聚合物……(306)
第五节 无机水溶性聚合物……(307)
参考文献……(310)
第五章 皮肤柔润剂……(315)
第一节 干燥皮肤,皮肤水分和柔润性……(315)
第二节 皮肤柔润剂作用的机理……(317)
第三节 保湿剂……(319)
一、保湿剂的选择……(319)
二、化妆品常用的保湿剂……(320)
第四节 润肤作用的评估……(330)
一、润滑性和铺展性……(330)
二、柔润性……(331)
三、柔润性数据的说明和应用……(334)
第五节 吸留性皮肤柔润剂……(335)
一、脂肪酸酯……(335)
二、多元醇脂肪酸酯……(337)
三、甘油三酸酯……(338)
四、脂肪酸……(338)
五、脂肪醇和脂肪醇聚氧乙烯醚……(338)
六、硅油……(338)
七、羊毛脂及其衍生物……(338)
八、蜡酯……(339)
九、烃油和烃蜡……(339)
十、磷脂……(339)
十一、几种新的皮肤柔润剂……(339)
参考文献……(343)

第六章　杀菌剂……………………………………………………………………………………(345)
第一节　杀菌作用和杀菌剂………………………………………………………………(345)
一、灭菌效能的评价…………………………………………………………………………(346)
二、正常人体常见的微生物……………………………………………………………(347)
三、杀菌作用的机理…………………………………………………………………………(348)
四、理想杀菌剂的特性………………………………………………………………………(349)
第二节　杀菌剂的分类及其种类…………………………………………………………(350)
一、酚及其衍生物杀菌剂……………………………………………………………………(350)
二、季铵盐类杀菌剂…………………………………………………………………………(360)
三、其他有机类杀菌剂………………………………………………………………………(364)
四、杀菌剂的协同效应………………………………………………………………………(380)
五、杀菌剂在化妆品和盥洗用品中的应用……………………………………………(381)
参考文献……………………………………………………………………………………………(381)
第七章　防腐剂……………………………………………………………………………………(384)
第一节　化妆品的变质与微生物的关系………………………………………………(384)
一、化妆品的变质与微生物的新陈代谢………………………………………………(384)
二、化妆品的微生物污染及其临床的重要性…………………………………………(385)
三、化妆品中微生物的生长…………………………………………………………………(387)
四、防腐剂作用的一般机理…………………………………………………………………(390)
五、理想的防腐剂………………………………………………………………………………(391)
六、影响防腐剂抗菌作用的主要因素……………………………………………………(392)
第二节　防腐剂有效性的评价………………………………………………………………(404)
一、快速筛选的方法……………………………………………………………………………(405)
二、防腐剂有效性评价的标准方法…………………………………………………………(407)
三、快速评价防腐剂有效性的方法…………………………………………………………(408)
四、防腐剂稳定性试验体系的建立…………………………………………………………(412)
五、防腐剂有效性的使用试验………………………………………………………………(412)
第三节　防腐剂安全性的评价………………………………………………………………(414)
第四节　防腐剂使用的动向…………………………………………………………………(417)
第五节　防腐剂的种类…………………………………………………………………………(420)
一、醇类防腐剂……………………………………………………………………………………(420)
二、甲醛的供体和醛类衍生物防腐剂……………………………………………………(425)
三、苯甲酸及其衍生物防腐剂………………………………………………………………(438)
四、其他有机化合物防腐剂…………………………………………………………………(446)
五、新的防腐剂和复配物………………………………………………………………………(457)
六、多功能化合物在防腐剂体系中的应用………………………………………………(464)
参考文献……………………………………………………………………………………………(468)
第八章　抗氧化剂…………………………………………………………………………………(474)

第一节　抗氧化作用……(475)
一、油脂的自动氧化作用……(475)
二、各类有机物的氧化作用……(476)
三、抗氧化剂作用的基本原理……(477)
四、影响油脂氧化的各种因素……(479)
第二节　氧化作用的测量和抗氧化剂有效性的评估……(480)
第三节　抗氧化剂的选择和分类……(482)
第四节　抗氧化剂的种类……(483)
一、酚类抗氧化剂……(483)
二、醌类抗氧化剂……(490)
三、其他类型的抗氧化剂……(492)
四、复配型化妆品抗氧化剂……(494)
五、新的化妆品用抗氧化剂……(495)
参考文献……(495)
第九章　着色剂和粉剂……(497)
第一节　颜色的基本性质……(497)
一、颜色的产生……(497)
二、颜色的分类和特性……(497)
三、颜色立体……(499)
四、孟塞尔颜色系统……(500)
第二节　颜色的测量……(503)
一、颜色的仪器测量方法……(503)
二、目视匹配法……(505)
第三节　颜色的混合……(506)
一、减色混合……(507)
二、染料或颜料混合色的产生……(507)
第四节　世界各国化妆品着色剂的使用情况和法规……(508)
一、常用术语……(508)
二、世界各国化妆品着色剂法规的比较……(508)
三、化妆品着色剂使用频度……(511)
第五节　化妆品着色剂的分类……(512)
一、理想的化妆品着色剂……(512)
二、化妆品着色剂的分类……(512)
第六节　合成焦油着色剂……(514)
一、合成焦油食用着色剂……(517)
二、合成焦油药物和化妆品着色剂……(518)
三、各种化妆品法定合成着色剂……(518)
第七节　天然着色剂……(538)

第八节　无机颜料和粉体填充剂……(543)
一、颜料和粉体填充剂的通性……(544)
二、表面处理的化妆品颜料……(546)
三、各种无机颜料……(548)
第九节　各种无机粉体填充剂……(555)
第十节　有机粉体填充剂……(563)
第十一节　珠光颜料……(566)
参考文献……(572)
第十章　防晒剂……(574)
第一节　防晒剂的分类……(574)
第二节　紫外线吸收剂……(575)
一、紫外线吸收剂的化学……(575)
二、紫外线吸收剂的作用机理……(582)
三、理想的紫外线吸收剂……(583)
四、紫外线吸收剂的光降解作用……(584)
五、紫外线吸收剂的接触致敏作用和光接触致敏作用……(586)
第三节　世界各国有关防晒剂的法规和使用情况……(587)
第四节　常用防晒剂各论……(595)
一、符号和定义的说明……(595)
二、常用防晒剂各论……(596)
参考文献……(620)
第十一章　化妆品和疗效化妆品的特殊成分……(624)
第一节　维生素类……(624)
第二节　激素类……(632)
第三节　脂质体……(635)
一、脂质和脂质体……(635)
二、脂质体生物膜模型……(636)
三、脂质体的形成和性质……(637)
四、脂质体的类型……(638)
五、脂质体的制备方法和配方的一般概念……(643)
六、脂质体在化妆品和皮肤制剂中的应用……(645)
第四节　植物提取物……(649)
一、植物提取物的主要有效成分和功能……(650)
二、化妆品使用的植物提取物的分类……(650)
三、植物提取物的制备方法、质量控制和安全性……(651)
四、各种植物提取物……(652)
第五节　动物提取物……(669)
第六节　海藻类提取物……(675)

第七节　生物工程制剂……(676)
第八节　控制释放制剂……(678)
参考文献……(682)
第十二章　化妆品的香精……(685)
第一节　香料、香精及其分类……(685)
第二节　嗅觉生理……(687)
一、嗅觉的特性……(687)
二、嗅觉系统信息的传输过程……(689)
三、嗅觉系统信息传输过程的生物化学……(691)
第三节　香料香气的分类……(692)
一、香气的表现……(692)
二、扑却的香气分类……(693)
三、我国调香工作者的香气分类……(696)
四、奇华顿公司的香气分类……(697)
第四节　调香……(697)
一、调香中常用的术语……(698)
二、香精配方设计所需的信息……(699)
三、调香的方法……(699)
四、简单香精配方实例……(700)
第五节　评香……(701)
第六节　香精的稳定性和安全性……(702)
一、香精的稳定性及其贮存……(702)
二、香精的安全性……(703)
第七节　香精在化妆品和盥洗用品中的应用……(705)
一、香水类……(706)
二、膏霜和乳液类……(707)
三、香波类……(708)
四、粉类制品……(709)
五、洁齿用品……(709)
六、香皂……(709)
七、气雾剂……(710)
八、其他制品……(710)
参考文献……(710)

第二篇　化妆品工艺的物理化学基础

第一章　表面活性剂的界面吸附……(714)
第一节　表面、界面和表面张力……(714)
第二节　表面活性剂及其分子结构的特点……(715)

第三节　气－液和液－液界面的吸附作用……(716)
一、表面过剩和Gibbs吸附方程……(716)
二、Gibbs吸附方程的应用……(717)
三、影响G/L和L/L界面吸附作用的因素……(718)
第四节　固－液界面的吸附……(721)
一、双电层的Stern模型……(721)
二、吸附机理……(723)
三、表面活性剂溶液吸附等温线……(725)
四、影响表面活性剂在固体上吸附的因素……(726)
五、表面活性剂的吸附对固体表面性质的影响……(729)
参考文献……(730)
第二章　表面活性剂在溶液中的状态……(731)
第一节　表面活性剂溶液的基本特性……(731)
一、临界胶束浓度……(731)
二、胶束的结构和形状……(732)
三、胶束的聚集数……(734)
四、影响表面活性剂水溶液临界胶束浓度的因素……(735)
第二节　分子有序组合体……(740)
一、分子有序组合体的各种结构……(740)
二、表面活性剂溶液中分子之间的相互作用……(743)
三、分子有序组合体的内聚能理论……(745)
参考文献……(748)
第三章　加溶作用和微乳液……(750)
第一节　加溶作用及其作用机理……(750)
一、加溶作用……(750)
二、加溶作用的机理……(750)
三、影响加溶作用的因素……(752)
四、水溶助长作用……(754)
第二节　微乳液……(755)
一、微乳液体系……(755)
二、微乳液配方及其在化妆品中的应用……(756)
参考文献……(763)
第四章　乳化和乳状液……(765)
第一节　乳状液类型理论和性质……(765)
一、乳状液的类别和鉴别方法……(765)
二、乳状液类型理论……(766)
三、乳状液的一般性质……(767)
第二节　乳状液的形成及其不稳定性……(769)

一、乳化过程……(769)
二、能量关系……(770)
三、乳状液的絮凝、聚结、分层、破乳和变型……(770)
四、影响乳状液稳定性的因素分析……(773)
第三节 乳化剂的选择……(779)
一、HLB法……(780)
二、相转变温度法(PIT)和乳液转变点法(EIP)……(790)
第四节 多重乳状液……(797)
一、多重乳状液的性能和结构……(797)
二、多重乳状液的制备方法……(798)
三、W/O/W型多重乳状液的不稳定性……(799)
四、多重乳状液在化妆品中的应用……(799)
第五节 低能乳化……(800)
一、低能乳化原理……(800)
二、低能乳化的实际应用……(802)
参考文献……(806)
第五章 泡沫和消泡……(809)
第一节 泡沫的形成及其弹性膜理论……(809)
一、泡沫的形成……(809)
二、泡沫形成的弹性膜理论……(810)
三、影响泡沫稳定性的主要因素……(812)
第二节 表面活性剂的化学结构与水溶液起泡作用的关系……(813)
一、阴离子表面活性剂……(814)
二、非离子表面活性剂……(819)
三、其他类型的表面活性剂……(821)
四、低泡表面活性剂……(821)
第三节 稳定泡沫的有机添加剂……(822)
第四节 消泡作用……(824)
第五节 泡沫在化妆品中的作用……(825)
参考文献……(826)
第六章 润湿作用和分散作用……(828)
第一节 润湿作用……(828)
一、接触角和润湿方程……(828)
二、润湿过程……(829)
三、三种润湿发生的条件……(831)
四、评价润湿剂润湿能力的经验方法……(831)
第二节 表面活性剂的润湿作用……(834)
一、表面活性剂在固体表面上的吸附对润湿作用的影响……(835)

二、提高液体介质的润湿能力……(835)
第三节 分散作用……(836)
一、分散体系中颗粒之间的相互作用……(836)
二、表面活性剂在分散过程中的作用……(836)
三、影响分散体稳定性的主要因素……(837)
四、一些典型分散剂的特性和应用……(839)
第四节 固体粉末粒子的表面处理……(842)
一、表面处理颜料的好处……(842)
二、化妆品颜料和填充剂常用的表面处理剂……(843)
三、使用表面处理颜料应考虑的因素……(844)
参考文献……(845)
第七章 化妆品流变学概要……(846)
第一节 流变学基础……(846)
一、牛顿流体……(846)
二、非牛顿流体……(848)
三、非牛顿流体的时间效应……(849)
四、粘弹性……(851)
第二节 流变性质的测定方法……(853)
一、Brookfield粘度计……(854)
二、同轴圆筒回转粘度计……(855)
三、圆锥－平板型粘度计……(856)
四、毛细管粘度计……(856)
五、蠕变测定……(857)
六、其他类型粘度计……(857)
第三节 各类化妆品流变性质……(858)
一、概述……(858)
二、稀乳液的流变性质……(859)
三、浓乳液的流变性质……(860)
四、固－液悬浮体流变性质……(862)
五、有结构连续相乳液的粘弹性……(866)
六、微乳液的流变性质……(868)
七、多重乳液的流变性质……(868)
八、絮凝乳液的流变性质和乳液贮存过程中流变性质的变化……(869)
第四节 化妆品的感官评价与流变学性质的关系……(871)
参考文献……(873)

第三篇 护肤化妆品

第一章 皮肤与化妆品……(875)

第一节 皮肤的结构……(875)
一、表皮和角质化过程……(876)
二、真皮……(879)
三、皮下组织……(880)
四、皮肤的内含组织……(880)
第二节 皮肤的生理功能……(881)
一、保护作用……(882)
二、调节作用……(882)
三、分泌和排泄作用……(883)
四、渗透和吸收作用……(883)
五、皮肤的感觉作用……(883)
六、代谢作用……(883)
第三节 皮肤的颜色和色素体系……(884)
一、黑色素的形成机理……(884)
二、皮肤的颜色……(885)
三、黑色素在人类皮肤保护中的作用……(885)
四、黑色素生成的抑制……(888)
第四节 皮肤的刺激作用和致敏作用……(888)
第五节 皮肤的吸附、渗透和吸收作用……(891)
一、经皮肤渗透和吸收作用的机理……(891)
二、影响皮肤渗透作用的因素……(892)
第六节 皮肤的营养和激素的控制……(895)
一、皮肤的营养和护理……(895)
二、激素的控制……(898)
参考文献……(899)
第二章 清洁皮肤用化妆品……(902)
第一节 清洁皮肤用化妆品概述……(902)
一、清洁皮肤用化妆品使用目的及其功能……(902)
二、清洁皮肤用化妆品的分类……(902)
三、皮肤清洁剂去污作用的机理……(903)
第二节 清洁皮肤用化妆品各论……(904)
一、无水清洁霜和油剂……(904)
二、W/O型清洁霜和乳液……(904)
三、O/W型清洁霜和乳液……(907)
四、温和表面活性剂为基质的洁肤乳液……(912)
五、含酶或抗菌剂的洁肤剂……(915)
六、含磨料的洁肤剂……(917)
七、凝胶型洁肤剂……(918)

八、温和表面活性剂洁肤皂……(919)
九、化妆水……(920)
参考文献……(927)
第三章　护肤膏霜和乳液……(929)
第一节　护肤膏霜和乳液概述……(929)
一、护肤膏霜和乳液的功能和分类……(929)
二、膏霜和乳液产品的质量和评价……(930)
三、膏霜和乳液配方中的主要原料和功能……(931)
四、膏霜和乳液的一般制造方法……(933)
第二节　护肤膏霜和乳液制品各论……(934)
一、润肤膏霜和乳液……(934)
二、晚霜……(939)
三、营养霜和乳液……(942)
四、按摩霜……(947)
五、粉底霜……(949)
六、手用、体用护肤霜和乳液……(950)
七、通用型润肤霜……(952)
八、防护和屏蔽膏霜……(952)
九、不刺激、抗刺激润肤膏霜……(954)
十、凝胶型护肤霜……(955)
十一、抗衰老膏霜和乳液……(960)
参考文献……(963)
第四章　浴用制品……(968)
第一节　浴用制品概述……(968)
第二节　浴用制品各论……(969)
一、浴盐……(969)
二、浴油……(972)
三、泡沫浴……(977)
四、淋浴浴剂……(979)
五、浴疗物……(985)
六、浴后皮肤护理制品……(986)
参考文献……(989)
第五章　止汗剂和除臭剂……(991)
第一节　出汗、体臭及其控制……(991)
第二节　止汗剂概述……(996)
一、止汗剂发展现状和有关法规……(996)
二、止汗剂中的活性物……(998)
第三节　止汗剂各论……(999)

一、棒状止汗剂……(999)
二、滚球式止汗剂……(1001)
三、止汗喷剂……(1003)
第四节 止汗剂香精的选择……(1004)
第五节 止汗剂功效的评估……(1006)
第六节 除臭剂……(1006)
一、除臭剂的配方组成与配方实例……(1006)
二、除臭剂功效的评估……(1009)
参考文献……(1010)
第六章 防晒制品……(1012)
第一节 太阳辐射及其生物学效应作用谱……(1012)
一、CIE红斑作用谱和红斑危险谱……(1013)
二、其他生物效应的作用谱……(1014)
第二节 紫外线的生物学效应……(1015)
一、阳光对人体健康有益的作用……(1015)
二、晒黑作用……(1015)
三、紫外线的伤害作用……(1016)
第三节 防晒制品的评估和分级……(1019)
一、皮肤类型……(1019)
二、防晒因子……(1019)
三、SPF的活体测定法……(1020)
四、SPF体外测定法……(1021)
五、防晒制品耐水、防水和耐汗的评价……(1022)
六、防晒制品的分级……(1023)
第四节 防晒制品的配方设计……(1023)
一、防晒制品的目标质量设计……(1024)
二、各种剂型的比较……(1024)
三、配方组分的选择……(1025)
四、稳定性评估……(1028)
第五节 防晒制品配方的发展趋势……(1028)
第六节 防晒制品配方实例……(1030)
一、防晒膏霜……(1030)
二、防晒乳液……(1032)
三、防晒凝胶……(1034)
四、防晒油……(1034)
五、棒状防晒剂……(1035)
六、自晒黑和无日照晒黑制品……(1036)
七、气雾剂型防晒制品……(1037)

八、晒后皮肤护理……(1038)
九、其他防晒制品……(1038)
参考文献……(1039)
第七章　皮肤增白或漂白制品……(1043)
第一节　皮肤色泽和脱色(素)作用机理……(1043)
第二节　皮肤增白制品……(1044)
一、皮肤增白功能组分……(1044)
二、皮肤增白制品配方的发展趋势……(1049)
三、配方实例……(1050)
参考文献……(1053)
第八章　剃须用品……(1056)
第一节　湿式剃须制品……(1056)
一、须毛的软化和皮肤润滑……(1056)
二、须毛软化膏……(1057)
三、泡沫剃须膏……(1057)
四、固态泡沫剃须制品……(1060)
五、气雾剂剃须泡沫……(1060)
六、不用刷或无泡剃须膏……(1065)
七、其他湿式剃须制品……(1066)
第二节　干式剃须制品……(1067)
一、电动剃须前润滑乳液……(1067)
二、电动剃须前摩丝……(1068)
三、电动剃须前滑石粉棒……(1068)
四、电动剃须前润滑粉……(1069)
第三节　剃须后皮肤护理制品……(1069)
一、剃须后护肤液……(1070)
二、其他须后护肤制品……(1071)
参考文献……(1072)
第九章　面膜……(1074)
第一节　面膜制品概述……(1074)
一、面膜的功能和分类……(1074)
二、面膜的配方组成……(1075)
第二节　面膜制品各论……(1076)
一、蜡基面膜……(1076)
二、橡胶基面膜……(1076)
三、乙烯基面膜……(1076)
四、水溶性聚合物基面膜……(1078)
五、土基面膜……(1080)

参考文献……(1082)
第十章　婴儿护肤制品……(1083)
第一节　婴儿皮肤的特点和常见皮肤病症……(1083)
一、婴儿皮肤的特点……(1083)
二、常见的婴儿皮肤病症……(1084)
第二节　婴儿护理制品的基本要求……(1085)
第三节　婴儿护肤品各论……(1086)
一、婴儿粉……(1086)
二、婴儿护肤乳液和膏霜……(1087)
三、婴儿油……(1090)
四、婴儿浴用制品……(1090)
参考文献……(1091)
第十一章　几种特殊用途的护肤化妆品……(1092)
第一节　抗痤疮制品……(1092)
第二节　健美化妆品……(1097)
一、脂肪代谢的调节和脂肪团的形成……(1097)
二、局部脂质不良的可能病因……(1098)
三、处理脂肪团的活性物……(1100)
四、配方实例……(1103)
第三节　脱毛剂……(1106)
一、各种脱毛方法的比较……(1106)
二、拔毛剂……(1106)
三、化学脱毛剂……(1107)
第四节　足部卫生和护理制品……(1114)
一、常见的足部不适和疾病……(1114)
二、足部卫生和护理制品……(1115)
第五节　驱虫(蚊)制品……(1120)
一、各种驱虫(蚊)活性物……(1121)
二、驱虫制品配方……(1123)
参考文献……(1127)

第四篇　发用化妆品

第一章　头发的结构和性质……(1129)
第一节　毛发的结构和生长循环……(1129)
一、毛发的种类……(1129)
二、毛发的生长循环……(1130)
三、影响毛发生长的因素……(1131)
四、头发和毛囊的生理机能……(1131)

五、头发的组织结构……(1132)
六、头发的化学组成和化学键……(1132)
七、头发的颜色……(1135)
八、头皮屑及其成因……(1135)
第二节 头发的物理性质和发用化妆品的作用……(1136)
一、单根头发的物理性质……(1136)
二、头发束的性质……(1141)
第三节 头发的防晒保护……(1145)
一、紫外线辐射和头发的化学降解……(1145)
二、头发保护因子……(1146)
参考文献……(1147)
第二章 洗发用品……(1149)
第一节 香波概述……(1149)
一、香波的功能和分类……(1149)
二、香波的配方组成……(1150)
第二节 香波用的表面活性剂……(1151)
一、选择香波用的表面活性剂……(1151)
二、香波中表面活性剂使用频度……(1152)
三、一些表面活性剂的起泡性质……(1153)
四、一些表面活性剂的安全性评价……(1154)
五、SLS和SLES系列的特性和配伍性能……(1155)
第三节 香波的调理剂……(1163)
一、调理剂分类和各类调理剂特性……(1164)
二、阳离子化合物和阴离子化合物的配伍……(1166)
三、市售香波调理剂使用频度……(1169)
第四节 香波中其他添加剂……(1171)
一、增泡剂……(1171)
二、增稠剂……(1172)
三、珠光剂和乳白剂……(1174)
四、防腐剂……(1176)
五、澄清剂……(1176)
六、酸度调节剂……(1176)
七、香精……(1177)
八、着色剂……(1177)
九、螯合剂/抗氧化剂/紫外线吸收剂……(1177)
十、抗头屑添加剂……(1177)
第五节 香波产品的评估……(1178)
一、功能性质……(1178)

二、产品特性……(1179)
第六节 香波配方实例……(1179)
一、通用型香波……(1179)
二、珠光香波……(1180)
三、温和香波……(1181)
四、调理香波……(1184)
五、去头屑香波……(1191)
六、凝胶型香波……(1193)
七、其他类型的香波……(1194)
参考文献……(1197)
第三章 护发制品……(1200)
第一节 护发制品概述……(1200)
一、护发素的功能和分类……(1200)
二、护发素的配方组成和制造工艺……(1201)
第二节 护发素中使用的季铵盐调理剂的比较……(1201)
一、常用作头发调理剂的季铵盐……(1202)
二、常用季铵盐调理剂性质的比较……(1203)
第三节 护发素配方实例……(1208)
第四节 其他类型的护发素……(1216)
一、发乳和护发膏……(1216)
二、头发增强剂……(1217)
三、护发润丝……(1218)
四、焗油……(1219)
五、防晒护发素……(1220)
六、护发喷剂……(1221)
七、有定型作用的护发素……(1222)
第五节 养发水……(1222)
一、生发或养发水……(1223)
二、去头屑养发水……(1230)
参考文献……(1230)
第四章 整发制品……(1232)
第一节 整发制品概述……(1232)
一、头发定型制品使用聚合物发展的过程和趋向……(1233)
二、头发定型制品常用的聚合物……(1235)
第二节 喷发胶的配方组成……(1235)
一、理想的喷发胶应具备的特性……(1238)
二、喷发胶的配方组成……(1238)
第三节 喷发胶的质量评价……(1241)

一、喷发胶质量评价的程序……(1241)
二、一些常用的评价方法……(1242)
第四节　低VOC喷发胶……(1244)
一、低VOC喷发胶配方的有关问题……(1245)
二、低VOC喷发胶用的聚合物……(1246)
第五节　喷发胶的配方实例……(1248)
第六节　定型摩丝……(1252)
一、摩丝的工作原理……(1253)
二、理想的定型摩丝应具备的特性……(1253)
三、摩丝的配方组成……(1254)
四、国外流行的定型摩丝配方简介……(1256)
五、定型摩丝配方实例……(1257)
第七节　发用凝胶……(1258)
一、理想的发用凝胶应具备的特性……(1259)
二、发用凝胶的配方组成……(1259)
三、发用凝胶的配方实例……(1261)
第八节　发油……(1264)
一、发油的配方组成……(1264)
二、发油的配方实例……(1265)
第九节　发乳……(1266)
第十节　其他整发制品……(1268)
一、定型发膏……(1268)
二、头发加亮剂……(1268)
三、润发脂……(1269)
四、棒状发蜡条……(1269)
参考文献……(1270)
第五章　染发制品……(1272)
第一节　染发制品概述……(1272)
第二节　暂时性染发剂……(1273)
一、暂时性染发剂常用的染料……(1273)
二、暂时性染发剂的配方组成……(1274)
三、配方实例……(1276)
第三节　半永久性染发剂……(1276)
一、半永久性染发剂所用的染料……(1277)
二、半永久性染发剂的配方组成……(1284)
三、配方实例……(1285)
第四节　永久性染发剂……(1288)
一、染料中间体和偶合剂……(1288)

二、永久性染发剂配方组成…………(1299)
三、配方实例…………(1303)
第五节　渐进式染发剂…………(1308)
一、空气氧化染发剂…………(1308)
二、金属染发剂…………(1310)
第六节　其他类型染发剂…………(1311)
一、天然植物染发剂…………(1311)
二、仿天然过程的染发剂…………(1313)
三、非氧化型染发剂…………(1314)
第七节　头发漂白剂…………(1314)
一、头发漂白过程的物理和化学变化…………(1315)
二、头发漂白剂的配方组成和配方实例…………(1315)
第八节　染料移除剂…………(1317)
第九节　染发剂的毒理学…………(1318)
一、一般性毒理学评价…………(1318)
二、亚慢性和慢性毒理学评价…………(1319)
三、染发剂的安全性…………(1320)
参考文献…………(1320)
第六章　烫发制品…………(1322)
第一节　烫发过程的化学…………(1322)
一、烫发过程中二硫键破坏和转移的化学反应…………(1323)
二、中和过程的再氧化反应…………(1325)
第二节　烫发过程中头发物理性质的改变…………(1326)
一、头发的径向溶胀和纵向收缩…………(1326)
二、头发的化学应力松弛…………(1327)
三、影响烫发过程的各种因素…………(1328)
第三节　烫发剂的配方组成…………(1331)
一、还原剂…………(1332)
二、含巯基乙酸铵烫发剂的加香和调色…………(1335)
第四节　各国烫发剂发展和有关法规…………(1336)
第五节　烫发剂配方实例…………(1338)
参考文献…………(1342)

第五篇　口腔卫生制品

第一章　牙齿和口腔卫生…………(1344)
第一节　口腔环境…………(1344)
一、牙齿及其周围组织的结构…………(1344)
二、牙菌斑和牙石…………(1347)

第二节　口腔健康……(1350)
一、龋病……(1350)
二、牙周疾病……(1353)
三、牙齿色斑……(1353)
四、牙齿的过敏性……(1354)
五、口臭……(1354)
参考文献……(1354)
第二章　洁齿制品……(1355)
第一节　洁齿制品概述……(1355)
一、对洁齿制品的基本要求……(1355)
二、预防性洁齿制品使用的活性制剂……(1356)
第二节　牙膏的分类……(1364)
第三节　牙膏的配方组成……(1365)
一、研磨剂……(1366)
二、保湿剂……(1369)
三、增稠剂/粘结剂……(1370)
四、表面活性剂……(1375)
五、增味剂……(1376)
六、其他添加剂……(1376)
第四节　低研磨剂/高保湿剂(Ⅰ型)和高研磨剂/低保湿剂(Ⅱ型)牙膏的比较……(1377)
一、低研磨剂/高保湿剂牙膏(Ⅰ型)……(1377)
二、高研磨剂/低保湿剂牙膏(Ⅱ型)……(1378)
第五节　牙膏生产工艺过程……(1378)
一、牙膏的配方原理及各结构成分的作用……(1378)
二、牙膏生产的工艺过程……(1379)
第六节　牙膏配方实例……(1380)
第七节　其他洁齿制品……(1385)
一、牙粉……(1385)
二、牙齿洁白剂……(1386)
三、假牙清洁剂……(1387)
第八节　牙刷和其他机械洁齿方法……(1388)
参考文献……(1390)
第三章　含漱剂……(1392)
第一节　含嗽剂概述……(1392)
一、含嗽剂的分类和功能……(1392)
二、含嗽剂的配方组成……(1392)
第二节　含嗽剂配方实例……(1396)
参考文献……(1398)

第六篇　美容化妆品

第一章　脸部美容化妆品……(1401)
第一节　美容化妆品的主要原料……(1401)
一、美容化妆品使用的粉体应具备的基本性能……(1401)
二、美容化妆品使用的主要颜料和粉体的种类及其功能……(1402)
三、美容化妆品使用粉体的性质……(1402)
第二节　散白粉……(1406)
第三节　粉饼……(1408)
第四节　水白粉和纸白粉……(1411)
一、水白粉……(1411)
二、纸白粉……(1412)
第五节　基础美容化妆品的类型……(1412)
第六节　基础美容粉和粉饼……(1413)
第七节　粉底霜……(1416)
一、油性粉底霜……(1416)
二、乳化型粉底霜……(1419)
第八节　乳液粉底……(1422)
第九节　掩饰用粉底……(1426)
第十节　其他类型粉底……(1428)
一、凝胶粉底……(1428)
二、气雾剂型粉底……(1429)
第十一节　胭脂……(1429)
参考文献……(1432)
第二章　眼部用美容化妆品……(1434)
第一节　眼部美容化妆品的安全性……(1434)
一、眼部美容化妆品用颜料……(1434)
二、眼部用美容化妆品的微生物污染……(1434)
第二节　眼影制品……(1435)
一、眼影粉饼……(1435)
二、眼影膏……(1437)
三、眼影条……(1438)
四、眼影笔……(1438)
第三节　睫毛制品……(1439)
一、睫毛饼……(1439)
二、睫毛膏和乳液……(1439)
第四节　眼线制品……(1441)
第五节　眉墨……(1443)

参考文献……(1443)
第三章 唇用美容化妆品……(1444)
第一节 唇膏用着色剂……(1445)
一、着色染料……(1445)
二、颜料……(1447)
第二节 唇膏的基质组分……(1447)
一、染料溶剂……(1447)
二、基质的其他组分……(1449)
三、香精……(1450)
第三节 唇膏的生产工艺和质量评价……(1450)
一、唇膏生产工艺过程……(1450)
二、唇膏的质量评价……(1452)
第四节 唇膏配方实例……(1452)
第五节 透明唇膏……(1454)
第六节 护唇油膏和香脂……(1456)
第七节 唇线笔……(1457)
参考文献……(1457)
第四章 指甲用化妆品……(1458)
第一节 指甲的结构、性质和生理……(1458)
一、指甲的结构……(1458)
二、指甲的物理性质……(1459)
三、指甲生理……(1460)
第二节 指甲用化妆品各论……(1460)
一、指甲表皮清除剂……(1460)
二、指甲漂白剂……(1462)
三、指甲护理剂……(1462)
四、指甲强壮剂……(1464)
五、指甲抛光剂……(1465)
六、指甲油……(1465)
七、其他指甲用化妆品……(1472)
参考文献……(1474)

第七篇 化妆品生产设备和生产管理

第一章 化妆品生产设备……(1476)
第一节 各种化妆品生产设备简介……(1476)
第二节 粉体的混合……(1477)
一、混合机理……(1478)
二、影响粉末混合的因素……(1478)

三、较理想的混合条件……(1480)
四、各种粉体混合设备……(1480)
第三节　含有液体的混合过程……(1483)
一、液流和雷诺数……(1483)
二、液体混合设备……(1484)
第四节　乳化和分散设备……(1489)
一、高剪切作用的混合设备工作原理……(1489)
二、各类乳化和分散设备……(1490)
三、常用的乳化和分散设备……(1495)
第五节　固－液分离设备……(1498)
第六节　充填设备……(1499)
一、充填设备的工作原理……(1500)
二、各种充填设备……(1501)
第七节　制造粉饼用压饼机……(1503)
第八节　其他化妆品生产设备……(1504)
一、物料输送设备……(1504)
二、灭菌和消毒设备……(1505)
第九节　化妆品生产中几种典型生产工艺流程和设备……(1506)
一、间歇式乳化生产工艺流程……(1506)
二、连续乳化生产工艺流程……(1507)
三、化妆水生产工艺流程……(1508)
四、粉类制品生产工艺流程……(1509)
参考文献……(1506)
第二章　气溶胶制品的生产技术和工艺……(1510)
第一节　气溶胶制品的种类、特性和发展状况……(1510)
一、气溶胶制品的分类……(1510)
二、气溶胶制品的特性……(1510)
三、气溶胶制品的发展情况……(1511)
第二节　气溶胶制品的制备原理和构造……(1513)
一、气溶胶制品的一般制备原理……(1514)
二、利用液化气作推进剂的气溶胶体系……(1514)
三、压缩气体气溶胶体系……(1519)
四、推进剂与基质隔离的气溶胶体系……(1520)
第三节　推进剂……(1522)
一、推进剂的基本要求……(1522)
二、含氟碳氢化合物推进剂……(1523)
三、碳氢化合物推进剂……(1528)
四、醚类气溶胶推进剂……(1532)

五、压缩气体推进剂……(1535)
第四节　气溶胶制品的容器……(1537)
第五节　气溶胶制品的阀门……(1541)
一、气溶胶制品的阀门构造……(1542)
二、各种类型的阀门……(1543)
第六节　气溶胶容器盖帽……(1546)
第七节　气溶胶制品的生产工艺过程……(1547)
一、工艺流程……(1547)
二、气溶胶制品生产线……(1547)
第八节　不用推进剂的分散泵……(1546)
参考文献……(1549)
第三章　化妆品容器和包装……(1551)
第一节　包装的基本功能……(1551)
第二节　化妆品容器的特性……(1552)
第三节　化妆品容器和包装使用的材料……(1555)
参考文献……(1560)
第四章　化妆品生产用水和污水处理……(1561)
第一节　化妆品生产用水的要求……(1561)
一、水源的各种杂质组分……(1561)
二、化妆品生产中使用纯水的要求……(1563)
第二节　水质预处理……(1565)
第三节　离子交换水质除盐……(1569)
第四节　膜分离纯水制备……(1570)
一、电渗析……(1571)
二、反渗透、超过滤和微孔膜过滤……(1571)
第五节　化妆品生产用水的灭菌和除菌……(1578)
一、化学处理……(1578)
二、热处理……(1579)
三、紫外线消毒……(1579)
四、微孔膜过滤……(1579)
第六节　化妆品生产用水系统……(1580)
一、化妆品生产用水工艺流程……(1580)
二、容器和输送管道材料的选择……(1582)
第七节　化妆品厂的污水处理……(1582)
参考文献……(1585)
第五章　化妆品生产过程的质量控制和质量保证……(1586)
第一节　质量控制和质量保证……(1586)
第二节　质量保证体系……(1588)

一、规范…………(1588)
二、原料和包装的控制…………(1590)
三、每批生产的控制…………(1591)
四、最终产品的控制…………(1591)
第三节　统计质量控制…………(1591)
一、可接受质量水平…………(1592)
二、缺陷的类型…………(1592)
三、设定AQL…………(1592)
四、选择正确的取样计划…………(1592)
第四节　化妆品生产过程的卫生管理…………(1592)
一、生产过程中和使用过程中的微生物污染…………(1593)
二、生产过程中微生物污染的来源及其对策…………(1593)
参考文献…………(1599)

绪　论

一、化妆品概述

(一) 化妆品的通俗含义

化妆品是以化妆为目的的产品总称，包括清洁人体用的洗净用化妆品；调整皮肤水分和油分，保养和滋润肌肤，以保持皮肤健康的基础化妆品；润饰容颜的美容化妆品；美化和保护毛发、指甲的化妆品以及口腔内使用的化妆品和芳香制品等。化妆品品种繁多，从其所含成分来看，化妆品是不同化学物质通过不同的工艺混合而成的。世界各国都把化妆品列为精细化学品(Fine Chemicals)或专用化学品(Chemical specialties)。

目前，从我们日常生活观察，每人几乎天天均在不同程度上使用化妆品，化妆品已日益成为人类日常生活的必需品。化妆品的使用对象遍及人体表面的皮肤、毛发、指甲、口唇和牙齿等。这些部位，特别是人体表而的皮肤以及作为皮肤附属器官的头发等，为了保持人体内部各种成分的恒常性，常常对来自外界环境的各种因素，有重要的防御机能。皮肤如果暴露在严酷的环境条件(如日光、低温和高温、低湿和高湿、尘埃等)下，其防御机能必受到影响。而化妆品就是用于缓和这类严酷条件对皮肤的影响，辅助皮肤维持原来的防御机能。特别是基础化妆品主要就是用于这种目的的产品。

另一方面，若从皮肤是人类思想交流的接触面这个角度来理解，美容化妆品这类产品大致具有心理方面和文明方面的作用，强调的是美学上的润色。对这类产品应从美容色彩学和心理学的角度进行综合评价。由于这类化妆品极易受消费者嗜好所左右，也受潮流的影响，故这些化妆品可看作嗜好品。

(二) 化妆品的法定含义

由中华人民共和国国务院批准《化妆品卫生监督条例》[1]自1990年1月1日起实施，它是我国化妆品生产和经营必须遵守的法规。它对化妆品作了如下的定义：“本条例所称的化妆品，是指以涂擦、喷洒或者其他类似的方法，散布于人体表而任何部位(皮肤、毛发、指甲、口唇等)，以达到清洁、消除不良气味、护肤、美容和修饰目的的日用化学工业产品。”

原轻工业部制订了“化妆品生产管理条例”[2]，并于1987年1月1日起试行。该条例总则第三条规定：本条例所指“化妆品”是以涂抹、喷洒或其他类似的方法，施于人体表面如(表皮、毛发、指甲、口唇等)，为清洁、保护、美化或消除不良气味以及对身体起缓和作用的各种产品(不包括牙膏和香皂、浴皂)。尽管根据我国法规，牙膏，香皂和浴皂不包括在化妆品的法定含义内，但从其生产工艺雷同性，行业生产管理和商业流通管理等方面考虑，在一般情况下，都把它们列为化妆品。

世界上大多数国家都把化妆品列人药典或食品药品条例中。1906年美国，公布的食品药品条例(the Federal Food and Drug Act，简称FFDA)中不包括化妆品，后来发生了一系列因使用化妆品而受到损害的事例，1938年，在制订新的条例时，对化妆品也作了规定，

以保证使用安全性。根据美国食品药品化妆品条例(FDC Act)[3]，对化妆品的定义为:

(1) 用涂抹、倾倒、散布、喷雾或其他方法使用于人体或人体任何部位的物品，能起着清洁、美化、增加魅力或改变外观的作用。

(2) 不包括肥皂。

根据日本药事法，化妆品是指"为了使人体清洁、美化、增加魅力、修饰容貌或者为了保持皮肤或毛发的健美，而在人体上涂抹、散布和采取与之类似的其他方法施加的，对人体作用柔和的物品。"[4] 在药事法中以清洁身体为目的而使用的肥皂和牙膏也属于化妆品的范畴。

总而言之，世界各国对化妆品的使用对象、使用目的、使用方法和其安全性等方面均有一定规定，并都列入有关法规内。随着化妆品工业的发展，这类法规也不断地进行补充和修订。

(三) 化妆品学和化妆品的科学定义

近30年来，世界各国化妆品工业发展迅速，人类使用化妆品越来越普遍，化妆品已从奢侈品发展成为人类增香添美的生活必需品。化妆品工业已在精细化学品工业中占有重要的地位。化妆品工业也吸收了其他学科和工业部门的新成就，同时，也向它们提出了新的要求，从而，加强了学科和工业部门之间的渗透，逐渐形成了一门新兴的综合性的学科——化妆品学。80年代中期Eric Jungermann主编的《化妆品科学和工艺学》丛书(Cosmetic Science and Technology Series)，反映了这门学科的发展和形成。化妆品学是研究化妆品配方组成和原理、制造工艺、产品和原材料性能及其评价、安全使用、产品质量管理和有关法规的一门综合性学科;它又是化学、药学、皮肤科学、齿学、生物化学、化学工艺学、毒理学、生理学、心理学、美学、色彩学、管理学和法律学等有关科学综合起来的一门应用学科。现代化妆品是根据化妆品科学和工艺学制成的精细化学品。

综上所述，从科学的角度来看，化妆品可作如下定义[6]："化妆品是在安全性方面受药典制药的、按照化妆品化学和皮肤科学理论进行研究开发的、一种兼备生活必需品和嗜好品的化学制品"。

(四) 化妆品的必要条件

化妆品是人类日常生活使用的一类消费品，除满足有关化妆品法规的要求外，作为商品，它也应满足一般商品的基本的必要条件:

(1) 安全性: 化妆品和药品不同，它是长期使用品，所以，要严格要求长期使用的安全性。对化妆品的安全性在原料阶段就要提出要求。

(2) 稳定性: 要考虑最终使用阶段和货架寿命，要求产品在胶体化学性能方面和微生物存活方面能保持长期的稳定性，在有效期内不变质。

(3) 使用舒适感: 化妆品和药品的另一不同之处是必须使人们乐意使用，不仅色、香兼备，而且，必须有使用舒适感。美容类化妆品强调美学上的润色;芳香类产品则在整体上赋予身心舒适的感觉。

(4) 有效性: 化妆品和药品不同，化妆品使用对象是健康人，化妆品有效性主要依赖于构成制剂的物质以及作为构成配方主体的基质的效果，而医药品主要依赖于药物成分的效能和作用。化妆品要具有柔和的作用，还要达到有助于保持皮肤正常的生理功能以及

容光焕发的效果。近年来，这方面的研究工作进展很快，无论在皮肤生理学方面，还是在心理学方面，都不断地证实了化妆品的有效性。

二、化妆品的分类

化妆品种类繁多，有各种各样的分类方法，世界各国分类方法也不尽相同。有按产品使用目的和使用部位分类、按剂型分类、按生产工艺和配方特点分类、按性别和年龄组分类等。各种分类方法都有其优缺点。世界各国化妆品分类往往来源于商业统计年报，目前，多数是按产品的使用部位、使用目的和剂型进行混合分类。

(一) 我国化妆品的分类

按照我国化妆品生产、销售和有关化妆品法规实施情况，我国化妆品一般可分为七大类，即护肤类、发用类、美容类、口腔类、芳香类、气雾剂类和特殊用途的化妆品。气雾剂类化妆品由于工艺特殊，有别于其他类别的化妆品；特殊用途化妆品由于生产该类产品必须经国务院卫生行政部门批准，取得批准文号后方可生产。所以，尽管这两类产品使用目的和部位方面与其他类产品有交叉，但都分别列为一类产品较为合理。

1. 护肤类

① 洁肤用品：清洁霜和乳液、洗净用化妆水、浴油、浴盐，泡沫浴剂、浴皂、磨砂膏、卸妆油和膏等。

② 护肤用品：雪花膏、冷霜、润肤霜(包括营养霜、晚霜、珍珠霜等)、护肤啫喱膏和啫喱水、手和体用护肤霜和乳液、浴后润肤油、剃须后润肤剂(包括霜、乳液、水剂和皂、粉剂等)、日光浴后护肤油和膏等。

2. 毛发类

① 清洁毛发用品：通用型香波(透明和膏状)、药效型香波(祛臭、酸性平衡、去头屑和止痒、滋养型香波等)、调理型香波(二合一香波、油性、蛋白质和定型香波等)、特殊型香波(香气香波、损伤型头发用香波、儿童香波，染发香波和干洗香波等)。

② 护发用品：护发素、发油、焗油、发乳、发蜡、免洗护发素(爽发霜)、润发啫喱等。

③ 美发用品：原型发腔、定型啫喱水和啫喱膏等。

3. 美容类

① 唇和鼻美容用品：唇膏(透明、液体、彩色、变色和液晶唇膏等)、护唇油膏、唇线笔和鼻影笔等。

② 胭脂：干粉、蜡基、膏状胭脂、湿粉等。

③ 眼部美容用品：染睫毛膏、眼影膏、眼线笔和眉笔等。

④ 指甲美容用品：指甲油、指甲光亮剂、指甲营养型和指甲油清除剂等。

⑤ 香粉类：扑粉、水粉、彩虹粉、粉饼和水粉饼、粉条、粉底霜、艳丽粉饼和爽身粉等。

4. 口腔用品

牙膏(膏状和啫喱状)、嗽口液、牙粉、牙粉饼和口腔清新剂等。

5. 芳香化妆品

① 液体芳香用品：香水、古龙水、花露水、香体露和除臭香水等。

② 固态芳香用品：香粉、清香袋、香水条、香锭和晶体芳香剂等。

6. 气雾剂制品

润肤露、润肤摩丝、剃须摩丝、发胶、发用摩丝、染发摩丝、发油、驱蚊露、祛臭剂和止汗剂等。

7. 特殊用途化妆品

生发水、染发剂(暂时性、永久性和半永久性)、烫发剂、脱毛剂、美乳霜、苗条霜、除臭剂、祛斑剂(汗斑和肝斑)、防粉刺制品和防晒、晒黑、防晒斑制品(霜、乳液和油剂)等。

(二) 化妆品按剂型的分类

按剂型化妆品可分为液剂、乳剂、乳膏剂、固融体油膏剂，固融体棒形剂、粉剂、啫喱和丸锭剂等。化妆品剂型变化很大，往往同一功能或性质的产品，由于制备配方和工艺的变化、改变包装的要求以及使用方面的变化等原因而变化剂型。而且，化妆品剂型与基质及其原料的物理化学性质也有密切的关系。

1. 化妆品按剂型的分类

(1) 透明液剂

完全互溶、澄清的液体，在室温条件下，制剂所含的原料完全互溶或在给定比例范围内互溶，包括有：

① 水溶性液剂，如透明香波、冷烫液和化妆水等。

② 醇溶性液剂，如香水、古龙水、花露水、祛臭水、营养头水和啫喱水等。

③ 油溶性液剂，如发油、防晒油、护唇油、浴油和按摩油等。

(2) 多相液剂

由互不相容原料混合而成的两相或多相液体，静置后，呈相分离，使用前需经振荡摇匀，包括有：

① 油－水混合液剂，如油香波和双层化妆水等。

② 油－醇混合液剂，如皮肤软化剂和免洗护发液等。

③ 粉－水混合液剂，如湿粉、彩虹液和炉甘石花露水等。

(3) 乳状液剂

① 奶液或蜜状乳液，如洗面奶、护发素、润肤乳液、发乳和染发香波等。

② 含粉悬浮乳液，如液体胭脂、香粉蜜、暂时性染发剂、眼线液和睫毛乳液等。

(4) 乳化型膏基剂

借助乳化剂或物理方法使油、水两相或与粉末呈均匀、乳白软膏状制品。依据配方中油相和乳化剂含量差别，可分为油包水(简写W/O)和水包油(O/W)型。这类基剂在一般化妆品和含药化妆品中应用较广。

① 油包水基质，如冷霜、润肤霜、清洁霜、按摩霜和发乳膏等。

② 水包油基质，如雪花膏、洗发膏、剃须膏、粉底霜和营养霜等。

(5) 固融体油膏剂

也称软膏剂，它是由动物、植物、矿物油脂、蜡和高级脂肪酸、醇、酯等或添加色料、粉料混合制成的产品。含高熔点(60℃以上)蜡类较低，无法在模中成型，包装时先加热融化后，就直接灌装在容器内冷却。浓妆或彩色制品也属这类。

(6) 固融体棒型剂

成分大致与固融体油膏剂相近，高熔点蜡含量较高，可模铸成型。如需加入粉体和色料，则混合工艺后还需捏炼，然后，再加热融化成液态油脂，倾注入模中冷却成型。多数美容类化妆品都属这类剂型，如发蜡、染发条、唇膏、眼影条、粉条、香水条和香烛等。

(7) 粉末制剂

由各种干性粉末原料与各种药品混合而成，并以散布法使用这类制品，如扑面粉、痱子粉、爽身粉、粉状香波、粉状染发剂和牙粉等。

(8) 粉末成型制剂

由各种粉末、着色剂和粘合剂等混合后，在金属容器内经压缩成型的制品。型体有饼状、棒状或块状，一般以饼状为最普遍，如眼影饼、胭脂、粉饼和牙粉等。

(9) 丸锭型制剂

使用制锭或丸粒机将混合均匀之粉剂或粉蜡原料等压制成型。这类剂型是由内服药衍生而来的。携带方便，易于密封保存和计量，但不便施用于皮肤和毛发。这类剂型产品如片状香波、香晶、香片、浴盐片和洗牙丸等。

(10) 啫喱型制剂

由水溶性高分子原料与水、酒精或多元醇配制成透明或半透明凝胶状(Jelly)制品，如定型啫喱、面膜、护肤啫喱和啫喱型牙膏等。

(11) 固体型制剂

不管原料的性状，经反应或加工后，制成块状、较坚硬的固体制品。这类制品主要是香皂类，如药皂、浮水浴皂和护肤香皂等。

(12) 气雾剂

在耐压密闭容器中，充入液剂或流动性乳剂，甚至粉剂后，再充人低压液化气体作为推进剂，借助各类阀门，把内容物喷出，扩散呈均匀、细雾状物或泡沫。这类制剂如喷发胶、定型摩丝、剃须泡沫、喷雾香水和暂时性染发剂等。

2. 化妆品剂型与基质和原料的物理化学性质的关系

上面按剂型简单介绍各类化妆品的基质和原料，若把它们的物理化学性质与化妆品剂型之间的关系联系起来，即如图1所示[6]。

虽然图中并未包括上述所有类型的化妆品，但是，有助于我们对化妆品类型和原材料的关系，有了较概括的了解。

(三) 日本化妆品分类

日本化妆品工业主要是第二次世界大战以后发展起来的。有关化妆品方面的法规在60年代开始建立，归属《药事法》内。为了防止虚假、夸大的宣传，做到广告适当，在有关法规中对化妆品的分类和效能范围有较明确的规定，这方面值得我国借鉴。

日本化妆品联合会把化妆品(含疗效化妆品)分为7类[6]，如表1所示。日本厚生省药务局把化妆品细分为16类[7]，并列出每类效能范围，如表2所示。

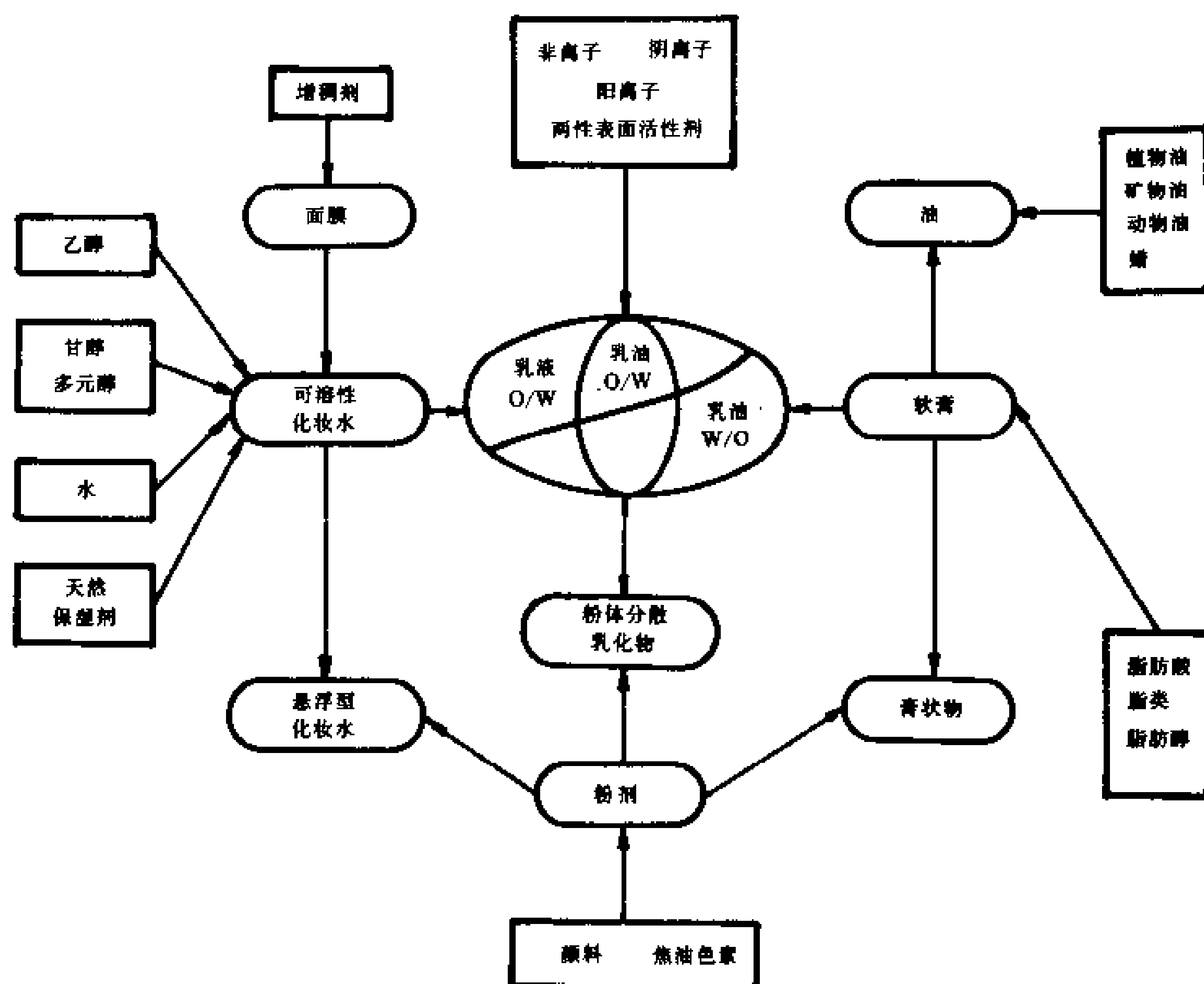


图 1 化妆品剂型与基质和原料的物理化学性质的关系

表 1 化妆品的分类

1. 基础化妆品(奶油、奶液和化妆水等)
2. 头发用化妆品(洗发香波、洗发液和发膏等)
3. 美容化妆品(白粉、口红和指甲油等)
4. 香水和花露水
5. 男性用化妆品(除头发用化妆品)、男性用油和男性用化妆水等
6. 药用化妆品(疗效化妆品)、药用油和染发剂等
7. 其他(肥皂类)

表 2 化妆品的分类、品名和效能范围

类别	品名	效能范围
头发用化妆品类	1. 发油 2. 染发剂 3. 头油 4. 头发固定液 5. 发蜡条	① 补充并保持头发的水分和脂肪 ② 赋予头发、头皮润湿感 ③ 使头皮、头发保持健壮 ④ 使头发柔软 ⑤ 防止裂毛、断毛和分叉

续表

类　别	品　名	效能范围
头发用化妆品类	6. [illegible]发油 7. 发乳 8. 生发剂 9. 发水 10. 头发喷洒剂 11. 香发蜡 12. 其他	⑥ 防止毛发带静电 ⑦ 抑制头屑和止痒
洗发用化妆品类	1. 洗发粉 2. 香波 3. 其他	① 清洁头皮、头发 ② 使头皮、头发保持湿润 ③ 使头发柔软 ④ 抑制头屑和止痒
化妆水类	1. 剃须后用化妆水 2. 一般化妆水 3. 古龙水 4. 剃须用化妆水 5. 手用化妆水 6. 晒黑化妆水 7. 防晒黑化妆水 8. 其他	① 防止皮肤干燥，调整皮纹，防止晒黑 ② 绷紧皮肤，清洁皮肤 ③ 赋予皮肤湿润感 ④ 保持皮肤健美 ⑤ 使皮肤柔软 ⑥ 剃须后调整皮肤 ⑦ 防止因日晒引起的雀斑和色素沉淀
膏霜类和乳液类	1. 剃须后用膏霜 2. 清洁霜 3. 冷霜 4. 剃须膏 5. 乳液 6. 雪花膏 7. 手用膏霜 8. 日晒霜 9. 防日晒霜 10. 其他	①防止皮肤干燥，调整皮纹，防止日晒 ② 防止日晒引起的雀斑和色素沉淀 ③ 绷紧皮肤，清洁皮肤 ④ 保持皮肤健美 ⑤ 赋予皮肤润湿性和柔软性 ⑥ 保持皮肤，防止皮肤干燥 ⑦ 剃须后调整皮肤
面膜	1. 面膜用化妆品 2. 其他	① 使皮肤光滑，清洁皮肤 ② 保持皮肤柔软 ③ 赋予皮肤润湿感 ④ 调整皮纹 ⑤ 使皮肤绷紧
粉底化妆品	1. 膏状粉底用品 2. 液状粉底用品 3. 固定型粉底用品 4. 其他	① 保护皮肤，防止皮肤干燥 ② 防止日晒 ③ 防止日晒引起的雀斑和色素沉淀

续表

类　别	品　　名	效能范围
白粉	1. 膏状香粉 2. 固体型香粉 3. 香粉 4. 扑粉 5. 粉质霜 6. 婴儿用粉 7. 爽身粉 8. 水粉 9. 其他	① 防止日晒 ② 保护皮肤 ③ 防止日晒引起的雀斑和色素沉淀 ④ 防止流汗(扑粉)
口红类	1. 口红 2. 唇膏 3. 其他	① 防止口唇干燥,调整皮纹 ② 赋予口唇润湿感,并使其光滑 ③ 保护口唇健美 ④ 保护口唇,防止其干燥
眉目、颊类化妆品	1. 眼膏 2. 眼影膏 3. 眼线笔 4. 胭脂 5. 睫毛油 6. 眉墨 7. 其他	赋予皮肤润湿感并保持其健美
指甲类化妆品	1. 指甲油 2. 指甲油除去液 3. 其他	保护指甲,使指甲保持健康
香水类	1. 一般香水 2. 膏状香水 3. 含粉末成分的香水 4. 其他	
浴用化妆品	1. 浴油 2. 浴盐 3. 其他	清洁皮肤
化妆用油类	1. 化妆用油 2. 婴儿油 3. 其他	① 防止皮肤干裂 ② 赋予皮肤湿润性,保持皮肤柔软性 ③ 保持皮肤健美 ④ 保护皮肤,防止皮肤干燥 ⑤ 防止晒黑 ⑥ 防止日晒引起的雀斑和色素沉淀
洗颜类	1. 洗颜膏 2. 洗粉	① 防止粉刺和痱子 ② 调整皮肤

续表

类别	品名	效能范围
洗颜类	3. 洗面剂 4. 其他	③ 调整皮纹 ④ 清洁皮肤
肥皂类	1. 香皂 2. 其他	① 清洁皮肤 ② 调整皮肤
牙膏类		① 防止龋齿，洁白牙齿，除去齿垢 ② 清洁口腔 ③ 防止口臭，除去齿上烟油 ④ 防止牙积石

三、疗效化妆品

疗效化妆品系指含有活性制剂或具有疗效的药物制剂的化妆品。这类化妆品的使用大致是以卫生、美化和改善身体的不愉快气味等方面为目的。疗效化妆品虽是以化妆为主要目的，但又兼备以药品来防止或预防身体内部失调或不愉快的感觉以及尚未达到病态与诊治的轻度皮肤异常的功效。疗效化妆品亦称药物化妆品(Cos－medics, Cosmeceuticals,Medicated Cosmetics或Cosmetic Drugs)。从70年代和80年代初，世界化妆品市场的注意重点已由安全性转移到产品的特性和功效性。特别是随着老年人口的增加，各国化妆品制造商致力于发展延缓衰老、保持青春、抗老化妆品，其主要目的就是抗皱、祛斑和促进头发生长等。近年来，各类新原料、添加剂和活性制剂的出现，又进一步促进了疗效化妆品的发展。世界各国对这类化妆品的分类、含义和法规略有不同，以下分别作简略介绍。

(一) 我国疗效化妆品的分类

我国《化妆品卫生监督条例》把疗效化妆品称为特殊用途化妆品[1]。条例规定：“特殊用途化妆品是指用于育发、染发、烫发、脱毛、美乳、健美、除臭、祛斑和防晒的化妆品。”，并且，规定生产特殊用途的化妆品，必须经国务院卫生行政部门批准，取得批准文号后方可生产。《化妆品卫生监督条例实施细则》[8]规定特殊用途化妆品，审查批准程序和各类特殊化妆品的含义，如表3所示。

表 3　我国特殊用途化妆品分类和含义

类别	含义
育发化妆品	有助于毛发生长，减少脱发和断发的化妆品
染发化妆品	具有改变头发颜色作用的化妆品
烫发化妆品	具有改变头发弯曲度，并维持相对稳定的化妆品
脱毛化妆品	具有减少、消除体毛作用的化妆品
美乳化妆品	有助于乳房健美的化妆品
健美化妆品	有助于使体形健美的化妆品
除臭化妆品	用于消除腋臭的化妆品
祛斑化妆品	用于减轻皮肤表皮色素沉着的化妆品
防晒化妆品	具有吸收紫外线作用，减轻因日晒引起皮肤损伤功能的化妆品

(二) 日本疗效化妆品的分类

日本《药事法》[4]第一章第二条第二项中，对疗效化妆品使用目的和范围作了较为明确的规定。根据日本《药事法》把含药疗效化妆品称为医药部外品。其使用目的是防止口臭和体臭，防止斑疹和溃烂，防止脱发，育发和除毛，防止和驱除鼠、蝇、蚊及跳蚤。在《逐条解说药事法》[9]中，将医药部外品分为九大类，并列出各类的成分和效能范围，并明确规定在医药部外品中，可直接使用于人体的36种成分和不能直接使用于人体的35种成分。表4列出日本疗效化妆品的分类、使用目的和效能范围。

表 4　日本疗效化妆品分类、使用目的和效能范围

种类		使用目的和范围	效能范围
口臭和体臭防止剂	内服剂	防止口臭或口腔产生不愉快气味和感受	防止胃反酸，恶心和呕吐、晕车、头晕、口臭，缓解宿醉未醒和中暑等
	外用剂	防止体臭为目的外用剂	防止狐臭、皮肤汗臭，具有止汗作用
痱子粉类		防止痱子、汗斑、溃烂为目的外用涂抹制剂	防止痱子、汗斑、尿渍斑疹、溃烂、胯部摩擦损伤、刮脸刀刮伤等
健发剂和除毛剂	健发剂	防止脱发，育发和健发为目的外用剂	育发、健发、防止薄发，促进毛发生长，防止头屑和止痒，防止圆形脱发症、糠糠性脱发症、溢脂性脱发症、产后或病后脱发症和秃头等
	除毛剂	除去无用毛为目的外用剂	除去无用的毛，如腋下毛、手毛和脚毛等
染发剂		使毛发染色、脱色或脱染为目的的外用剂	染发、脱色、白发染发或使头发染成某种色泽
电烫发用剂		以烫发用剂为基础的制剂	使头发形成各类发型，并能保持形状
药用化妆品包括药皂和药用牙膏	药用化妆品	各类含药化妆品，其目的主要防粉刺、酒刺，斑疹、冻伤和皮肤变粗糙，包括化妆品中各类剂型	防止皮肤变粗糙、皮肤皲裂，生痱子、雀斑、酒刺，防止冻伤、冻裂，防止刮面刀刮伤，防止因日晒引起的雀斑、褐斑，防止日晒或因雪反射阳光晒黑后引起皮肤紧张和不舒适感，清洁皮肤，湿润和滋养皮肤等
	药用牙膏	使牙齿洁白，净化口腔，使口腔爽快	预防牙槽溢脓，齿龈炎和牙积石，防龋齿和口臭，除去牙齿烟积等
浴用剂		清洁皮肤，使皮肤消毒和杀菌，调理皮肤、一般是投入浴缸中使用	防止生痱子、汗斑，防止皮肤皲裂、生癣、淤伤，舒缓扭伤和神经痛，防止冻伤，消除痔疮，顽癣、水泡疹和溃烂，缓解腰痛和风湿症，消除疲劳，防止产前、产后风寒症等
卫生棉类		以卫生为目的的棉类(包括纸棉)，不包括医用脱脂棉和妇女月经用棉	卫生和清洁用棉或纸棉
防虫剂 杀虫剂		驱除和防止鼠、蝇、蚊和跳蚤，保护人类和动物健康为目的家用杀虫剂和防虫剂	驱除鼠、蝇、蚊和跳蚤等

(三) 美国的疗效化妆品

根据美国《联邦食品、药品和化妆品法》(Federal Food, Drug and Cosmetic Act, 缩写FFDCA)，对药品下定义[10]："用于诊断、治愈、缓解、治疗或预防人的疾病，并能影响人体的结构和功能的物质"。许多化妆品，在某种程度上，具有相似的功能，例如，严酷环境

条件会引起皮肤生理方面的变化，用于保护皮肤免受这样环境影响的化妆品也可看作预防疾病;防晒剂预防太阳光紫外线烧伤;唇膏治疗和预防唇裂;润手霜对皮肤皲裂有预防作用，这都是某些化妆品能预防和缓解一些轻度皮肤病态的例子，这类化妆品就是疗效化妆品，在美国称为药物化妆品，列归为无医生处方可合法出售的药品 (over--the-counter drug,缩写OTC)。美国OTC药物还没有法律上的定义，一般药物和OTC药物之间的界线也是不明显的。决定某一产品是属于一般药物、OTC药物或化妆品，主要考虑该产品在标签和广告说明的使用目的及其疗效声明，使用何种活性物或药物及其浓度大小[11]、对人身体的结构和功能的影响等因素。在美国，染发剂和烫发剂都列为一般化妆品，主要考虑头发不是真正的活组织，这些制剂不会影响人体的结构和功能[12]。在OTC药物投放市场以前，如果制造厂家对产品进行检测，从科学和法规方面进行评价后，认定该产品是安全和有效的(Generally Recognized As Safe and Effective, 缩写GRAS/E)，可不经食品和医药管理局(FDA)批准，合法地投放市场[13]。对OTC药物注册申请和管理比化妆品严格[14,15]，一般药物的管理比OTC药物管理更严格。疗效化妆品包含在OTC药物范畴内，它的制造、销售和注册需要遵从化妆品和药物的法规，例如疗效化妆品生产必需按FDA公布的"优良的生产实践"(Good Manufacturing Practices,缩写GMPs)进行。

根据FDA安排OTC药物评审报告的条目[11]，现将其中有关疗效化妆品的条目列于表5，可作为了解美国疗效化妆品分类的参考。

表 5　美国OTC药物评审报告中有关疗效化妆品的条目

1. 防治粉刺制品(Acne products)	14. 防治虫螫咬制品(Inset sting and bite products)
2. 抗细菌制品(Antimicrobials)	15. 口腔保健制品(Oral health care products)
3. 抗真菌制品(Antifungal products)	16. 舒缓口腔不适制品(Oral discomfort telief products)
4. 止汗制品(Antiperspirant products)	17. 防止口腔粘膜损伤制品(Oral mucaosal injury products)
5. 收敛制品(Astringent products)	18. 缓解牛皮癣制品(Psoriasis relief products)
6. 消除鸡眼和骨痂制品(Corn and callus removers)	19. 缓解溢脂性皮炎制品(Seborrheic dermatitis relief products)
7. 去头皮制品(Dandruff relief products)	20. 皮肤漂白制品(Skin bleaching products)
8. 除臭制品(外用)(Deodorants)	21. 皮肤防护制品(Skin protectants)
9. 防治疱疹和冻疮制品(Fever blisterl cold sore remedies)	22. 抑制烟臭制品(Smoking deterrent products)
10. 促进头发生长制品(Hair grower products)	23. 维生素和矿物制品(Vitamin and mineral products)
11. 防止脱发制品(Hair Lossprevention products)	24. 除疣制品(Wart removers)
12. 驱虫制品(Inset repellents)	25. 体重控制制品(Weight control products)
13. 除嵌甲制品(Ingrown toenail relief products)	

(四) 化妆品、疗效化妆品和药品的比较

化妆品、疗效化妆品和药物三者的法定含义、使用目的、对象、使用期间、效能和效果、管理法规等方面都有不同，现将它们之间区别列于表6中。

表 6　　化妆品、疗效化妆品和药品比较

项　目	化　妆　品	疗效化妆品	药　品
使用目的	清洁、保护和美化人体	清洁、保护和美化人体，消除不良气味	诊断、治愈、缓解、治疗或预防疾病
使用对象	健康人	健康人或尚未达到病态、有轻度异常的人	病人
对人体作用功能	保持人体内部各种成分的恒常性、缓和外界环境对皮肤和头发的影响，辅助维持其原来的防御机能，作用缓和及安全	防止或预防身体内部失调、不愉快的感觉以及尚未达到病态与诊治的轻度异常，各类制品有其特定使用对象和范围，作用缓和、安全，有一定疗效	对人体结构和机能有影响，对症下药，具有治疗功效，使用安全
效能和效果	依赖于构成制剂的物质和作为构成配方主体的基质的效果	效果依赖于所配合的有效成分的种类和配合量及其基质两者的效能和作用	效果依赖于药物成分的效能和作用及其使用剂量
使用方法	外用(包括涂抹、倾倒、散布和喷雾等)	外用(包括涂抹、倾倒、散布和喷雾等)	外用、内服和注射，有严格剂量限制
使用期	常用	常用或间断使用	在一定时间内使用，病愈停药
生产和质量管理法规	受《化妆品生产管理条例》、《化妆品卫生监督条例》、《化妆品卫生监督条例实施细则》、《化妆品卫生标准》[16]和有关各种产品国家标准及专业标准制约	除受化妆品有关法规制约外，还受《中华人民共和国药典》[17]和《中华人民共和国药品管理法》的制约	受《中华人民共和国药典》和《中华人民共和国药品管理法》制约

参考文献

〔1〕 中华人民共和国卫生部;《化妆品卫生监督条例》，1990。
〔2〕 中华人民共和国轻工业部;《化妆品生产管理条例》，1987。
〔3〕 21 U.S.Code(U.S.C) 321(i)
〔4〕 〔日〕《薬事法》，第一章第一条(3)，1983年。
〔5〕 垣原高志著，邬曼君译：《化妆品实用知识》，第1版，4～7页，北京：轻工业出版社，1981。
〔6〕 杉浦卫、上田宏主编，陈琼、麦美彩编译：《实用化妆品基本知识》，第1版，11～13页，贵州，贵州人民出版社，1988年。
〔7〕 厚生省薬事局编:《逐条解说薬事法》，新版，124～127页，東京ぎょうせい，1989年。
〔8〕 中华人民共和国卫生部:《化妆品卫生监督条例实施细则》，1991。
〔9〕 厚生省薬事局编:《逐条解说薬事法》，新版，121～124页和364～366页，東京ぎょうせい，1989。
〔10〕 21 U.S.C. 321(g) (1)

〔11〕 GILBERTSON, W.E.: THE IMPACT OF THE FDA's OVER-THE-COUNTER DRUG REVIEW PROGRAM ON THE REGULATION OF COSMETICS, In THE COSMETIC INDUSTRY——SCIENTIFIC AND REGULATORY FOUNDATIONS, ESTRIN, N.F.(Ed.), MARCEL DEKKER, INC., New York and Basel, 1984, pp.77-89
〔12〕 BECK, J.: The Federal Food, Drug and Cosmetic Act and the Regulation of Cosmetics, In The Chemistry and Manufacture of Cosmetics, Vol.I, Second Edition, DENAVARRE, M.G.(Ed), D.VAN NOSTRAND COMPANY, INC., PRINCETON, NEW JERSEY, 1962,pp.137-171
〔13〕 Brady, R.P. and Kelley, K.L.: Marketing An Over-The-Counter Drug: The Basic FDA Requirements, Cosmetics & Toiletries, Vol.105, No.7, 57-61 (1990)
〔14〕 Brady, R.P.: Cosmetics as Drugs: The Trends and the Realities, Cosmetics & Toiletries, Vol.104, No.6,35-40(1989)
〔15〕 Brady, R.P. and Girard, V.W.: The OTC Review: Should ITBe Continued? , Cosmetics & Toiletries, Vol.104, No.10, 59-65(1989)
〔16〕 中华人民共和国国家标准UDC 668.58: 613.49,《化妆品卫生标准》GB7916-87.
〔17〕 中华人民共和国卫生部药典委员会:《中华人民共和国药典》,一部和二部,北京,人民卫生出版社和化学工业出版社,1990.

第一篇　化妆品原料

化妆品主要是由各种原料，经过配方加工而制成的一种复杂的混合物。它的质量优劣除取决于配方和工艺技术及制造加工设备外，化妆品的基质原料的质量和添加剂的功能在很大程度上起着主要的作用。近十几年来，精细化学品工业的发展，为化妆品工业提供了大量优质的自然和合成的原料及功能添加剂。1988年，美国CTFA出版的《CTFA化妆品组分手册》[1]已收入3800种组分。自1988年以来，又有1500种以上新的组分上市，这个数目几乎每天都在增长[2]。根据Cosmetics & Toiletries杂志编辑部统计，1991年度，上市的化妆品原料新组分有97种，新混合物有78种[3]；1992年度，上市新组分有82种，新混合物有120种[4]。

化妆品是直接使用于人体各部位的物质，所以，应该十分重视它的质量，特别要对各种原料必需进行慎重的选择，对某些原料用量要加以严格的控制。目前我国还没有法定的化妆品原料基准，GB7916－87[5]《化妆品卫生标准》对化妆品原料作了如下要求：列出化妆品组分中359种禁用物质，57种限用物质，66种限用防腐剂，36种限用紫外线吸收剂和67种暂用着色剂等。

日本于1967年间制订了《化妆品原料基准》[6~9]，并在1973年间进行了大幅度的补充和修改，其后，一直沿用至今。目前世界上，只有日本公布了化妆品原料基准的法定文件。在日本出版的《化妆原料基准》中，列出了86种化妆品配方常用组分的最低要求、规格和分析方法。1980年9月日本《药事法》修正案中规定[10]99种化妆品组分、83种煤焦油系色素和35种医药外部品销售时必须在包装说明中列出其成分。

美国只有化妆品原料的行业标准，由美国CTFA出版《CTFA化妆品组成汇编》[11,12]介绍了445种化妆品原料的技术规格和许多化妆品原料分析方法。虽然，这些出版物和美国CTFA出版的《化妆品组分评论》(the Cosmetic Ingredient Review，缩写(IR)和《OTC药物评论》等，不是政府法规，但是已成为美国化妆品工业"自发控制计划"(the Voluntary Self－Regulation Programs)[13]的规定，行业协会的成员，自发遵守这些规定。此外，其他一些有关化妆品组分的专著也是很有参考价值的[14~18]。

实际上，制造化妆品时，常常使用化妆品原料基准或有关规定以外的原料，因此，对其安全性方面的要求也应是十分严格的。使用前，必须提供一次皮肤刺激、光毒性、粘膜刺激、连续涂敷刺激、经皮肤吸收的毒性、损伤部位的一次皮肤刺激和突异性等方面的安全数据。

综上所述，作为化妆品原料，除了必须符合有关法定文件和基准外，还应注意以下各项要求：Ⓐ 不对皮肤产生刺激和毒性，Ⓑ 不妨碍皮肤生理作用，Ⓒ 不会使皮肤产生异常的生理变化，Ⓓ 不促进微生物的生长和繁殖，Ⓔ 稳定、不变色、不会产生不愉快气味和发臭。

化妆品原料品种繁多，涉及范围很广，也较复杂，按其化学性质与结构或功能作如

下的分类和讨论: Ⓐ 油脂和蜡类, Ⓑ 表面活性剂, Ⓒ 水溶性高分子化合物, Ⓓ 润滑保湿剂, Ⓔ 消毒抗菌剂, Ⓕ 防腐剂, Ⓖ 抗氧化剂, Ⓗ 粉体, Ⓘ色素, Ⓙ 香料, Ⓚ 紫外线吸收剂, Ⓛ 疗效化妆品的特殊成分。

第一章 油脂、蜡类

油脂、蜡类及其衍生物是化妆品主要的基质原料，它包括油脂、蜡类、高级脂肪酸和脂肪醇、酯类、烃类、金属皂和硅氧烷等。油脂、蜡类主要起着滋润和柔滑的作用，称为润滑剂(Emollients)。日本《化妆品原料基准》中收载油脂、蜡类原料有64种[7]，美国CTFA标准收载了63种[11]。而实际使用则远远超过这个数目。近20多年来，精细有机合成工艺和精炼技术的进步，合成油脂和蜡类品种发展很快，在CTFA手册[1]中载入603种脂肪酸酯、醇和醚类，其中包括脂肪醇和脂肪酸缩合物396种，甘油酯79种，烷氧化单、双甘酯128种，其余为脂肪醇醚、脂肪醇和硅氧烷等。这类合成油脂和蜡类的性质稳定、使用安全、无色、无臭，与其他制剂匹配性良好，开始逐渐代替天然和精制的矿物油。另一方面，因受到"回归自然"倾向("绿色运动")的影响和随着精炼及提取新技术(分子蒸馏、快速色谱技术、反渗透和超临界萃取等)的应用，有可能提供比以前质量更高的价格合理的超精炼(Superrefining)的天然油脂，重新刺激天然油脂的应用。

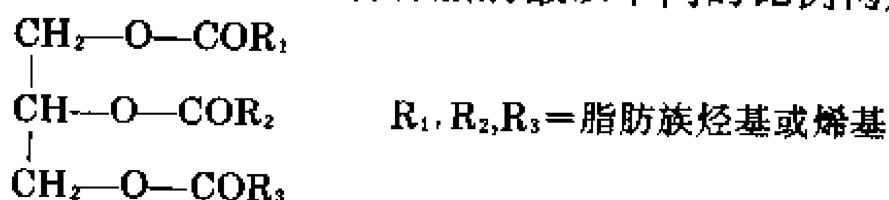
油脂和蜡类原料根据其来源和化学成分不同，可分为植物性、动物性和矿物性油脂、蜡以及合成油脂、蜡等。油脂、蜡是一种习俗上名称，也不能完全以化学成分分类。油脂是不溶于水的疏水性物质，有形成润滑薄膜的能力(俗称"油性")，来源于植物、陆地动物和水生动物，主要由脂肪酸甘油酯即三甘油酯所组成。一般来说，在常温下为液态者称为油，为固态者称为脂，但油脂的固态和液态会随温度而发生可逆变化，因此，人们对"油"和"脂"概念含义的区分和使用并不是十分严格的。某些液态和固态的碳氢化合物也被称为油脂和蜡。

蜡是一类具有不同程度的光泽、滑润和塑性的疏水性物质的总称[19]。它也可以被认为是属于有机热塑性的特定基团的物质，其熔点在35～95℃之间。它包括以高级脂肪酸与高级脂肪醇生成酯类为主要成分的，它来源于植物和动物的天然蜡；以碳氢化合物为主要成分的矿物性的天然蜡；经过化学方法改性的天然蜡；用化学方法合成蜡；各类蜡混合物和蜡与胶或树脂混合物等。油脂、蜡类原料品种繁多，日新月异，在化妆品配方时有更大的选择余地。

第一节 动植物油脂、蜡的组成、性质和使用

一、动植物油脂、蜡的结构和组成

动植物油脂、蜡主要是由各种脂肪酸以不同的比例构成的脂肪酸甘油酯。



这些脂肪酸的混合比例不同和生成脂肪酸甘油酯结构不同(包括α、β位，不饱和脂

肪酸顺、反式异构体)构成天然油脂、蜡类中脂肪酸三甘酯的多样性。现在,已经知道,有许多尚未研究清楚的因素影响天然油脂的脂肪酸组成及其三甘酯的结构。在植物界来说,影响油脂化学组成的因素有:气候条件、土壤类型、生长地理位置、植株的成熟程度、植株的健壮情况和各种环境因素等。在陆地动物界中,脂肪的组成随动物种属而异。此外,还与动物饲料和油脂在动物体内所处的部位有关。

在三甘油酯分子中,甘油部分(C_3H_5)的相对分子质量是41,组成三甘酯分子其余部分脂肪酸基(RCOO—)的总的相对分子质量随油脂类的不同而有很大的变化,大约在650~970之间,因此,脂肪酸占分子的质量分数为94%~96%。三甘油酯的疏水性主要来自脂肪酸所具有的疏水特性。三甘油酯的其他物理性质也主要由组成它的脂肪酸决定。

所有的油脂均含有少量的非甘油酯成分,其质量分数为植物毛油的5%以下,在精制植物油中为2%以下,多数情况下不大于0.2%。油脂的非甘油酯成分和作用如下[20]:

① 磷脂:它是一种多元醇与脂肪酸和磷酸酯化而形成的化合物。包括卵磷脂、脑磷脂、神经鞘磷脂和肌醇磷脂等。植物毛油的磷脂含量(以质量分数计)根据不同油种在0.1%~3%,精炼优良植物油约为0.002%~0.004%。磷脂是护肤化妆品中对提高渗透性和传送有效成分起着重要作用的组分。

② 甾醇:油脂中甾醇的质量分数为0.4%~5.7%,其中以小麦胚芽油含量最高,玉米油次之。甾醇作为营养成分,可治疗受刺激的干裂皮肤及干燥受损的头发。

③ 无色烃类:其中最重要和分布最广的一种是角鲨烯($C_{30}H_{50}$),它是高度不饱和烃。商品油脂中角鲨烯的质量分数为0.002%~0.38%,其中橄榄油含量最高。角鲨烯全氢化制得的角鲨烷是高级化妆品原料。

④ 有营养价值的成分:维生素A和维生素D。鱼类油脂含维生素D较高。

⑤ 生育酚(油溶维生素E)和阿魏酸:作为油脂抗氧剂,有助于改善许多植物油氧化稳定性,对天然油脂在化妆品的应用也是很重要的。

⑥ β-胡萝卜素等:它们是影响油脂外观的成分。未经脱色的棕榈毛油的类胡萝卜素含量最高(质量分数为0.05%~0.2%),其颜色范围是从黄色到深红色。

⑦ 其他:如产生滋味或气味的成分,如萜烯烃类、δ-癸酸内酯和含硫葡糖苷等。

二、化妆品用油脂的物理化学性质

油脂的物理化学性质在化妆品应用中是很重要的。无论是在乳化型的化妆品,还是在非乳化型的配方中,油脂的油性、表面活性、熔点和凝固点、粘度及其随温度变化的特性、固-液和液-固的相变特性等对产品质量和稳定性来说是极为重要的。

(一) 熔点

熔点是油脂和蜡类物质的一个重要性质,在化妆品配方设计时,事先能了解其熔点和凝固点,不仅对产品的工艺条件选择和质量管理,而且,对产品的季节性变化,控制在最小幅度内都是非常重要的。

脂肪酸的熔点是随烷基碳链长度(即碳原子数)增加而增加,并随其不饱和程度的增加而减少;在饱和脂肪酸分子链中引入双键或甲基支链,其熔点会下降;顺式结构脂肪酸熔点比反式结构脂肪酸低;双键位置的影响是双键离羧基远,熔点就低,但顺式和反式结

构有时会起决定作用;侧链的位置也会影响熔点,一般说来,侧链越接近烷基链的中心部,其熔点也越低。

熔点不仅赋予产品以稠度,还影响使用时铺展性和皮肤感觉。低熔点的脂肪酸必然会影响分子间的凝聚力和粘性。使用时,也会影响皮肤的感觉。

表1-1-1列出了化妆品中较常使用的脂肪酸、脂肪醇及其各类甘油酯最稳定晶型的熔点。

表 1-1-1　脂肪酸、甲酯、单甘油酯、二甘油酯、三甘油酯和脂肪醇的熔点[20]

脂肪酸		熔点 t/℃					
名称	碳原子数	酸	甲酯	1-单甘油酯	1,3-二甘油酯	三甘油酯	醇
癸酸	10	31.6	-12.7	53	44.5	31.5	6.4
月桂酸	12	44.2	5.1	63	57.8	46.4	23.8
肉豆蔻酸	14	54.4	18.8	70.5	66.8	57.0	38.0
棕榈酸	16	62.9	30.6	77	76.3	63.5	49.3
硬脂酸	18	69.6	39.1	81.5	79.4	73.1	59.0
花生酸	20	75.4	46.6	84			70
山嵛酸	22	80.0	53.3				73.5
二十四烷酸	24	84.2	58.4				77.5
油酸	18∶1c*	16.3	-19.8	35.2	21.5	5.5	7.5
反式油酸	18∶1t	43.7		58.5	55	42	37
亚油酸	18∶2c	-6.5		12.3	-2.6	-13.1	
亚麻酸	18∶3c	-12.8		15.7	-12.3	-24.2	
蓖麻酸	OH18∶1c	5.5					
α-桐酸	共轭18∶3	49					
β-桐酸	共轭18∶3	72					
芥酸	22∶1	33.4		50.0	46.5	30	

* c-顺式, t-反式

(二) 油性、粘度和稠度

1. 油性

油性(Oiliness)是油脂最值得注意的特性之一,即形成润滑薄膜的能力。它与油脂表面张力和油脂对某种界面(如皮肤)的界面张力有关。

2. 粘度

粘度(Viscosity)是分子间内摩擦的一个量度,粘度系数η,定义为在单位距离的两个平行层之间,维持单位速度差时,每单位面积上所需要的力。动态粘度(Dynamic Viscosity)在SI单位制中用Pa·s来表示。一般油脂粘度测定是使用以流体本身质量作为液体流动作用力的粘度计,这种类型仪器测定的是运动粘度(Kinematic Viscosity),以m^2/s来表示。赛氏粘度(Saybolt)是用射流型粘度计测定的粘度,通常均以排放规定体积的样品所需的时间秒(s)来表示。

油脂之所以具有较高的粘度,主要由于其油脂中长链分子间的吸引力所致。通常,油

脂的粘度随着其不饱和度的增加而略有减少，随氢化程度的增加会稍有增加。在饱和度相同的条件下，含相对分子质量低的脂肪酸的油脂粘度稍低。蓖麻油主要由于含有较多蓖麻醇酸，易形成分子间氢键，所以，它的粘度特别大。除蓖麻油外，一般油脂的粘度在数量级上没有差别。脂肪油类粘度随温度变化较矿物油为小。表1－1－2列出一些油脂的粘度，表1－1－3和表1－1－4分别列出部分饱和脂肪酸及其酯和油酸及其酯的粘度。

表 1-1-2　油脂的粘度[30]

油	酸值	相对密度d (20°/4℃)	运动粘度γ/mm²·s⁻¹		赛氏粘度/s	
			37.8℃	98.9℃	37.8℃	98.9℃
杏仁油	2.85	0.9188	43.20	8.74	201	54.0
橄榄油	—	0.9158	46.68	9.09	216	55.2
菜籽油	0.34	0.9114	50.64	10.02	234	59.4
芥子油	—	0.9234	45.13	9.46	209	56.9
棉籽油	14.24	0.9187	35.88	8.39	181	52.7
豆油	3.50	0.9228	28.49	7.60	134	50.1
亚麻仁油	3.42	0.9297	29.60	7.33	139	49.2
粗苏籽油	1.36	0.9297	25.24	6.85	120	47.6
葵花籽油	2.76	0.9207	33.31	7.68	156	50.3
蓖麻油	0.81	0.9619	293.4	20.08	1368	97.7
椰子油	0.01	0.9226	29.79	6.06	140	45.2
棕榈仁油	9.0	0.9190	30.92	6.50	145	46.5
猪脂	3.39	0.9138	44.41	8.81	206	54.2
沙丁鱼油	0.57	0.9384	27.86	7.06	131	48.3
鳕鱼肝油	—	0.9138	32.79	7.80	153	50.7
精制鲸油	0.73	0.9227	31.47	7.48	147	49.7
抹香鲸油	0.80	0.8829	22.99	5.70	110	44.1

表 1-1-3　饱和脂肪酸及其甲酯、乙酯的粘度[30]

脂肪酸	粘度η/mPa·s　(温度t/℃)		
	酸	甲酯	乙酯
癸酸	4.34(50)	0.985(75)	1.74(35)
	2.56(75)		0.999(75)
月桂酸	7.3(50)	3.08(25)	3.08(25)
	3.84(75)	1.13(75)	1.23(75)
肉豆蔻酸			3.23(35)
	5.08(75)	1.53(75)	1.64(75)
棕榈酸			5.76(25)
	7.1(75)		2.00(75)
硬脂酸		2.36(75)	3.75(50)
	9.04(75)		2.59(79)

表 1-1-4　油酸和油酸烷基酯的粘度[20]

化合物	粘度η/mPa·s		
	30℃	60℃	90℃
油　酸	23.01	9.41	4.85
油酸甲酯	4.88	2.62	1.64
油酸乙酯	5.18	2.76	1.71
油酸正丙酯	5.86	3.06	1.87
油酸正丁酯	6.49	3.34	2.07

粘度与油性有关，它是影响化妆品质量的重要因素，关系到"铺展性"(Spreadability)和"粘性"(Tackiness)等与化妆品感观质量及商品价值有密切关系的特性。从理论上来说，铺展性就是一定量物质所能展开的面积，对化妆品来说是意味着在皮肤表面上铺展时所受到的阻力。Brunde[21]应用物理化学的润湿平衡过程概念讨论化妆品油相铺展性。在铺展润湿[22](Spreading Wetting)过程中，实质是以固/液界面代替固/气界面的同时，液体表面也同时扩展。当铺展面积为单位面积时，固/气界面自由能为γ_{SA}，固/液界面自由能为γ_{SL}，液/气界面自由能为γ_{LA};在铺展单位面积过程中，固/液界面和液/气界面都增加单位面积，体系自由能增加$\gamma_{SL}+\gamma_{LA}$;固/气界面减小单位面积，体系自由通能减少γ_{SA};由于铺展润湿过程表面自由能减少$-\Delta G_W=\gamma_{SA}-(\gamma_{SL}+\gamma_{LA})$。如果$\gamma_{SA}-(\gamma_{SL}+\gamma_{LA})$为正值，铺展过程自由能减少，铺展可自发进行。

$\gamma_{SA}-(\gamma_{SL}-\gamma_{LA})$量是铺展过程的推动力，通常称为铺展系数$S_{L/S}$。如果$S_{L/S}$定义为

$$S_{L/S}=\gamma_{SA}-(\gamma_{SL}+\gamma_{LA})$$

$S_{L/S}>0$，铺展过程自发进行;$S_{L/S}<0$，液体不能自发铺展至底基表面。单位面积表面自由能也就是固体和液体的表面张力。Brunde认为测量各种液体在同一固体上的接触角，能导出液体表面张力与固体的可润湿性之间的关系。由此，可外推出该面体的临界表面张力γ_c，它是该固体的特征参数。临界表面张力γ_c的意义在于：只要某液体的表面张力小于γ_c，该液体即可自发润湿该固体。因而，油相能在皮肤表面完全润湿，油的表面张力必须低于皮肤的临界表面张力，即:

$$\gamma_c=22\ \text{mN/m}$$

此值与每个人的皮脂含量及皮肤的性状(如皱纹、毛孔和纹理等)有关。

化妆品常用油相表面张力多在29～34mN/m范围内。同时，具有低表面张力和低粘度的油相能快速均匀地润湿皮肤，并且，具有舒适的肤感。化妆品是一个多种组成混合而成的复杂体系，很多体因素还需进一步研究。表1－1－5列出几种植物油表面张力，表1－1－6列出饱和脂肪酸的表面张力和界面张力。

表 1-1-5　几种植物油的表面张力[20]

温度t/℃	表面张力γ/mN·m⁻¹		
	棉籽油	蓖麻油	椰子油
20	35.4	39.0	33.4
80	31.3	35.0	28.4
130	27.5	33.0	24.0

表 1-1-6　　饱和脂肪酸及其甲酯、乙酯的表面张力和界面张力[20]

脂肪酸	表面张力γ/mN·m^{-1}(温度℃)			对水的界面张力θ/mN·m^{-1}(温度℃)		
	酸	甲酯	乙酯	酸	甲酯	乙酯
辛酸	28.8(18)	25.2(40)		8.2(18)		
	24.2(75)	22.1(75)	21.9(75)	5.8(75)	17.2(75)	18.2(75)
癸酸		26.1(40)				
	26.1(75)	23.3(75)	23.1(75)	8.0(75)	20.0(75)	21.2(75)
月桂酸		27.0(40)				
	25.9(75)	24.3(75)	23.9(75)	8.7(75)	22.0(75)	22.9(75)
肉豆蔻酸		27.8(40)				
	27.3(75)	25.7(75)	24.9(75)	9.2(75)	23.5(75)	25.5(75)
棕榈酸		28.4(40)				
	27.3(75)	25.7(40)	25.7(25)	9.2(75)	25.5(75)	25.5(75)
硬脂酸		29.1(40)				
	27.7(75)	26.1(75)	26.1(75)	9.5(75)	26.2(75)	

3. 稠度

稠度(Consistency)是浓分散体的流变性质。在使用牙膏时，若用力很轻，膏体并不流出，只是膏面由平变凸，一松手又缩回变平。若用力再大些，膏体就会从管中流出，再也不能缩回。像牙膏这类流体，当外加切应力较小时，它不流动，只发生弹性形变，一旦切应力超过某个限度 (即塑变值)，体系就发生永久形变，表现出可塑性，故称塑性体 (亦称Bingham体)。使塑性体开始流动所需加的临界切应力即为塑变值。塑变值与铺展性有关，当切应力超过塑变值以后，流体会发生剪切变稀，有利于流体的铺展，这种性质称为稠度，亦称触变性。化妆品稠度不仅与所用原料直接有关，而且，生产过程的温度、搅拌条件和陈化时间等也会影响产品的稠度。如果仅从油脂、蜡类原料本身考虑，影响稠度的有如下因素：液态油粘度和凝固点、固体脂和蜡的熔点、液体油与蜡类(或固体脂)的混合比例、蜡类(或固体脂)在液态油中的溶解性或混合性和固态脂或蜡类的结晶形状及其大小等。

三、油脂、蜡类原料的使用

油脂和蜡类具有各种性质、结构和组分，应用于化妆品中的目的各有不同，现分述如后。

1. 油脂类

① 在皮肤表面形成疏水性薄膜，赋予皮肤柔软、润滑和光泽性，同时防止外部有害物质的侵入和防御来自自然界因素的侵袭。

② 通过其油溶性溶剂作用面使皮肤表面清洁。

③ 寒冷时，抑制皮肤表面水分的蒸发，防止皮肤干裂。

④ 作为特殊成分的溶剂，促进皮肤吸收药物或有效活性成分。

⑤ 作为过脂剂补充皮肤必要的脂肪，而起保护皮肤的作用；按摩皮肤时起润滑作用，减少摩擦作用。

⑥ 赋予毛发以柔软和光泽感。

2. 蜡类

① 作为固化剂提高制品的性能和稳定性等。

② 赋予产品摇变性，改善使用感觉。

③ 提高液态油的熔点，赋予产品触变性，改善对皮肤的柔软效果。

④ 由于分子中具有疏水性较强的长链烃，而增强在皮肤表面形成的疏水薄膜。

⑤ 赋予产品光泽，提高其商品价值。

⑥ 改善成型机能，便于加工操作。

3. 油脂或蜡类衍生物

① 脂肪酸：具有乳化作用(与碱或有机胺反应生成表面活性剂)和溶剂作用。

② 高级脂肪醇：乳化助剂、油腻感抑制剂和润滑剂。

③ 酯类：是铺展性改良剂、混合剂、溶剂、增塑剂、定香剂、润滑剂和通气性赋予剂。

④ 磷脂：具表面活性作用(乳化、分散和润湿)，传输药物和有效成分，促进皮肤对营养成分的吸收。

第二节 植物油脂、蜡

植物油脂、蜡主要来自植物种子和果实，也有部分来自植物的叶、皮、根、花瓣和花蕊等。植物油脂、蜡种类繁多，一般按碘值范围将植物油脂分成三大类。干性油碘值约为120以上，半干性油为100～120，不干性油为100以下。化妆品中使用的油脂几乎均是不干性油脂和部分半干性油脂，半干性油和干性油由于其稳定性较差，需经精制加工除去不饱和组分后再使用。

Swern[20]等根据植物油脂所含的主要脂肪酸将植物油分成9类，如表1－1－7所示。从应用观点，这种分类方法较为科学。

表 1-1-7 植物油脂分类

主要脂肪酸	植物油脂	说明(含量以w%计)
月桂酸油类 (Lauric acid)	椰子油(Coconut oil) 棕榈仁油(Palm kernel oil) 美洲棕榈仁油 (American Palm kernel oil)	含月桂酸40%～50%，含少量8、10碳，含14和18个碳原子的饱和脂肪酸，微量油酸和亚油酸
棕榈酸油类 (Palmitic acid)	棕榈油(Palm oil)	棕榈酸32%～47%，油酸40%～52%
油酸油类 (Oleic acid)	橄榄油(Olive oil) 花生油(Peanut oil)	含油酸50～80%
亚油酸油类 (Linoleic acid) (中等含量)	豆油(Soybean oil) 棉籽油(Cottonseed oil) 芝麻油(Sesame oil) 玉米油(Corn oil)	含亚油酸30%～50%，含油酸20%～50%

续表

主要脂肪酸	植 物 油 脂	说 明 (含量以w%计)
亚油酸油类 (高含量)	葵花油(Sunflower oil) 红花油(Safflower oil)	含亚油酸>50%
芥酸油类 (Erucic acid)	菜籽油(Rapeseed oil)	含芥酸40%~55%
亚麻酸油类 (Linolenic acid)	亚麻油(Linseed oil) 苏籽油(Perilla oil) 小麦胚芽油(Wheat germ oil)	含亚麻酸10%~65%
共轭酸油类 (Conjugated acid)	桐油(Tung oil)	含α-桐酸77%~86%
羟基酸油类 (Hydroxy acid)	蓖麻油(Castor oil)	约含90%蓖麻醇酸

Eckey[23]和Hilditch[24]详细地评述了天然植物油脂的来源、组成和性质，并收集了大量有用的数据。尽管，都是早期的文献，但对了解天然植物油脂的组成是很有参考价值的。近年来，由于分离和精炼技术工艺、测试和分析技术的发展，对天然植物油精炼及其在化妆品中的应用研究不断开展，提出不少新的油种，表1-1-8列出化妆品使用的植物油及其脂肪酸组成。

表 1-1-8　　化妆品使用的植物油及其脂肪酸组成[25]

名 称	碘 值	棕榈酸 C16:0	油 酸 C18:1	亚油酸 C18:2	亚麻酸 C18:3	特有脂肪酸 (以w%计)
山萮树油(Behentree)	65	9	65	2	—	8%山萮酸(C22:0) 5%芥酸(C22:1)
澳洲坚果油(Macadamia)	78	9	60	2	2	22%棕榈油酸(C16:1)
橄榄油(Olive)	84	11	75	7	—	
蓖麻油(Castor)	85	—	8	—	—	90%蓖麻酸(C18:1,OH)
乳香黄连木油(Pistachio)	88	8	70	20	—	
榛子油(Hazelnut)	89	5	82	10	—	
鳄梨油(Avocado)	90	20	65	13	—	5%棕榈油酸(C16:1)
花生油(Arachide)	91	10	55	25	—	
绣线菊油(Meadow foam)	97	—	—	—	—	65%二十碳烯酸(C20:1) 12%芥酸(C22:1) 18%二十二碳二烯酸 (C22:2)(非共轭双键)
杏核油(Apricot kernel)	98	4	65	30	—	
甜杏仁油(Sweet almond)	100	6	70	22	—	
菜籽油(Rape seed)	102	4	63	20	10	
柚子籽油(Grapefruit seed)	104	33	22	35	5	
棉籽油(Cotton seed)	108	22	20	50	—	
米糠油(Rice bran)	109	16	38	40	2	
芝麻油(Sesame)	110	9	40	43	—	
南瓜籽油(Pumpkin)	119	16	25	25	—	

续表

名　　称	碘　值	棕榈酸 C16:0	油　酸 C18:1	亚油酸 C18:2	亚麻酸 C18:3	特有脂肪酸 (以w%计)
玉米胚芽油(Mais germ)	121	10	32	52	—	10%桐酸(C18:3) (9,11,13)
樱桃核油(Cherry kernel)	128	7	31	47	—	
小麦胚芽油(Wheat germ)	130	14	28	44	10	
葵花籽油(Sunflower)	132	6	23	63	—	
葡萄籽油(Grape seed)	134	7	18	70	—	
大豆油(Soya bean)	135	10	21	56	8	
西番莲花油(Passion flower)	137	9	13	76	—	
罂粟籽油(Poppy)	138	10	11	76	—	
红花籽油(Safflower)	139	6	12	78	—	
琉璃苣油(Borage)	140	10	17	38	—	23%亚麻酸(C18:3) 4%二十碳烯酸(C20:1)
黑醋籽油(Blackcurrant)	143	6	12	46	12	16%亚麻酸(C18:3)
月见草油(Evening primorose)	145	5	12	71	—	10%亚麻酸(C18:3)
核桃油(Walnut)	150	7	20	57	12	
亚麻荠油(False flax)	160	7	22	20	38	12%二十碳烯酸(C20:1)
石栗子油(Candle nut)	165	6	20	42	29	
亚麻油(Linseed)	185	7	25	12	50	
西班牙鼠尾草油(Oil of chia)	195	7	9	21	57	

注：所列数据均为平均值。碘值和组成随来源不同会有较大的变化

一、化妆品和药物基质使用的超精炼植物油脂

现在借助各种超精炼技术(如快速色谱、分子蒸馏、超临界流体萃取和反渗透技术等)可以除去微量的甘油单酯和双酯、游离脂肪酸、甾醇、叶绿素和胡萝卜素以及天然甘油三酯油类中的氧化物。它远远超过传统的油脂精炼技术所能除去的杂质。这类加工过程可以保留油脂的全部基本性质，而没有或极少有颜色或气味。油脂的脂肪酸分布保留不变，羟值、酸值和碘值的变化也很小，都在被公认的油的规格之内。所有极性组分如氧化产物和诱发游离基氧化的物质也可被除去。这样，不但奇迹般地改善了颜色和气味，还提高了氧化稳定性。在80年代中Croda公司率先推出一系列超精炼天然油脂。超精炼工艺成本较高，1kg油需增加4.41～8.82美元(因油而异)，由于它近乎无色和无气味，特别适用于超过敏皮肤产品和不加香产品。它的使用也可降低加香产物为掩盖一般精炼油的气味而添加的香精用量，抵消使用超精炼油造成的成本增加。目前，在医药和化妆品工业已开始使用这些超精炼油脂。表1－1－9和表1－1－10列出一些超精炼天然植物油脂的特性和平均组成。

表 1-1-9　　超精炼植物油的特性[26]

名　　称	外　观	颜色 (APHA)	气　味	酸　值	碘　值	皂化值
美洲棕榈油(Babassu)	透明液体/白色固体	50	无气味	1.0	10～20	240～265
月见草油(Evening primrose)	透明液体	50	无气味	1.0	80～100	95～115
琉璃苣油(Borage)	透明液体	100	特有气味	1.0	145～155	185～195
绣线菊油(Meadow foam)	透明液体	50	无气味	1.0	90～105	165～175
椰子油(Coconut)	透明液体/白色固体	50	无气味	1.0	5～20	225～260
芝麻油(Sesame seed)	透明液体	60	无气味	1.0	105～120	185～200
杏核油(Apricot kernel)	透明液体	50	无气味	1.0	90～108	185～195
甜杏仁油(Sweet almond)	透明液体	50	无气味	1.0	95～105	185～200
红花籽油(Safflower seed)	透明液体	50	无气味	1.0	135～155	185～205
小麦胚芽油(Wheat germ)	透明液体	200	略有气味	2.0	125～135	180～195
鳄梨油(Avocado)	透明液体	100	略有气味	1.0	80～100	180～200
亚麻荠油(Gold of pleasure)	透明液体	150	特有气味	1.0	155～165	185～195
澳洲坚果油(Macadamian)	透明液体	50	略有气味	1.0	70～80	190～200

注：颜色(APHA)和酸值均为最大值

表 1-1-10　　超精炼植物油典型的脂肪酸分布[27,28]

名　　称	颜　色 (APHA)	典型的脂肪酸分布						
		12∶1	14∶0	16∶0	18∶0	18∶1	18∶2	18∶3
杏仁油	40	—	—	7	—	66	27	—
杏核油	30	—	—	5	—	62	33	—
鳄梨油	30	—	11	3	—	69	15	—
美洲棕榈油	20	46	17	10	4	15	3	—
椰子油	20	50	20	10	3	8	2	—
月见草油	20	—	—	6	2	9	68	15
葡萄籽油	20	—	—	6	3	27	64	—
橄榄油	30	—	—	10	3	80	7	—
花生油	30	—	—	10	2	48	40	—
红花籽油	30	—	—	5	4	13	76	—
豆　油	60	—	—	11	4	25	54	6
小麦胚芽油	250	—	—	13	3	14	58	8
芝麻油	30	—	—	9	5	40	47	—
棉籽油	50	—	—	18	2	17	61	—
玉米油	40	—	—	11	2	27	59	1

二、各种植物油脂、蜡的组成和特性

(一) 植物油

1. 蓖麻油(Castor oil)[24]

蓖麻油取自蓖麻(*Ricinus communis*)种子(含油质量分数约为50%)。它的主要产地为巴西、印度和俄罗斯。

物理和化学性质　无色或淡黄色透明粘性油状液体，具有特殊芬芳气味。在质量分数为90%酒精中溶解度为2%～3.5%，可与苯、无水酒精和冰醋酸混溶。相对密度(25°/25℃)0.945～0.965，折光指数(20℃)1.473～1.477，碘值81～91，皂化值176～187，酸值2以下，旋光度不小于+3.5°。

蓖麻油脂肪酸平均组成(以质量分数计)：蓖麻油酸(Ricinoleic acid)(即12－羟基－9－十八烯酸)87%，油酸7%，亚油酸3%，硬脂酸1%。非甘油酯组分：三萜(烯)0.05%，甾醇0.28%，生育酚(油溶维生素E)400～500mg/kg油。

蓖麻油与别的油脂的差异在于它的羟值高，比相同碘值的油种相对密度较高，它溶于乙醇，而几乎不溶于石油类溶剂，可与其体积一半的轻质石油溶剂(沸点50～60℃)混溶。它的粘度比一般油脂高很多，经氢化后，它的熔点高(86～88℃)。它是不干性油，暴露于空气中，不会显著地增加其酸值。

用途　主要应用于口红、发膏、发蜡条、透明香皂、含酒精发油、烫发水和指甲油的增塑剂以及指甲去光剂等。此外，可供制造各种不饱和脂肪酸盐、酯、磺化和乙氧基化衍生物的原料。蓖麻油主要缺点是其不愉快的特殊气味，尽管，使用适当处理方法和用香精掩盖，以消除蓖麻油气味，但存放一段时间后又出现这种气味，特别是沾污容器的螺纹处更容易产生这种气味。精炼蓖麻油可消除这个缺点。

对皮肤的作用　蓖麻油对皮肤的渗透与其他植物油，如橄榄油、鳄梨油和花生油等相似，但渗透能力比鳕鱼肝油、羊毛脂和油醇差。从皮肤学角度看，它是无害的，不会引起急性(一次)皮肤刺激和过敏。它有润湿性质，可用于某些皮肤用的油膏和滴眼制剂。近期有文献[29~31]报道，因蓖麻油含有较高的蓖麻油酸，致使产生过敏性皮炎。

2. 橄榄油(Olive oil)

橄榄油取自常绿树油橄榄(*Oleaeuropa*)的果实。整粒果实含油质量分数为35%～70%(干基)，其果肉则含肉质量分数为75%。

物理和化学性质　淡黄色或绿黄色透明液体，有特殊的香味和滋味。略溶于90%酒精，可溶于乙醚、氯仿和轻质矿物油(熔点50～60℃)等，相对密度(25°/25℃)0.909～0.915，折光指数(20℃)1.468～1.471，碘值80～88，皂化值188～196，酸值<2。

橄榄油脂肪酸平均组成(以质量分数计)：油酸82.5%，棕榈酸9.0%，亚油酸6.0%，硬脂酸2.3%，花生酸0.2%和微量肉豆蔻酸。非甘油酯成分：角鲨烯1.5mg/kg油，甾醇(β－谷甾醇为主)质量分数为0.1%～0.2%，生育酚30～300mg/kg油，叶绿素(0.2～24)mg/kg油，磷脂(40～135)mg/kg油，痕量三羟基三萜(烯)和羟基三萜(烯)酸等。

橄榄油不同于其他植物油的是有较低的碘值和当温度降低到0℃时还能保持液体状态，在这一方面，它与茶籽油极为相似。由于橄榄油中含亚油酸较少，故较其他液体油脂不

易氧化。有代表性的橄榄油的浊点和倾点分别为－5.5℃和－10℃。

用途　作为过脂剂和润滑剂，用于润肤霜、抗皱霜、健肤油、按摩油、发油和护发素等化妆品；在口红中，用作四溴荧光素的分散剂。此外，也用于高级香皂和防晒油中。一般纯度的橄榄油制品，在贮存一段时间后，会呈现出典型的油脂气味。

对皮肤的作用　对于皮肤的渗透性与一般植物油相同，但较羊毛脂、鳕鱼肝油和油醇差，而比矿物油好。它对皮肤无害，是很有用的润肤剂，不会引起急性（一次）皮肤刺激和过敏，但也有文献[33]报道，橄榄油引起过敏反应。Van　Joost[33]认为，橄榄油的油酸含量高，而油酸是有一定刺激性的，很可能起着敏化剂的作用。橄榄油被列入可能会促使粉刺生长的物质中。

3. 花生油(Peanut oil或Arachis oil)

花生油取自花生(*Arachis hypogaea*)仁，仁中含油质量分数为44％～55％。花生主要产于非洲、印度和中国。

物理和化学性质　花生油是具有特殊芬芳的淡黄色油状液体。略溶于酒精(w=90％)，可溶于乙醚、氯仿和轻质矿物油。相对密度(25°/25℃)0.910～0.915，折光指数(25℃)1.467～1.470，碘值84～100，皂化值188～195，酸值<2.0，不皂化物质量分数为小于1.0％，脂肪酸的凝固点26～32℃。

花生油脂肪酸组成(以质量分数计)：油酸36％～72％，亚油酸13％～45％，棕榈酸6.0％～15.5％，山嵛酸1.5％～4.8％，硬脂酸1.3％～6.5％，花生酸1.0％～2.5％，二十四(烷)酸1.0％～2.5％，二十碳烯酸0.5％～2.1％，芥酸和亚麻酸均小于0.1％，一般花生油含不皂化物0.2％～1.0％，其中甾醇0.2％，生育酚0.02％～0.06％，角鲨烯0.03％，β－胡萝卜素和叶黄素低于1μg/L。

用途　主要代替橄榄油和杏仁油应用于霜、乳液、发油、按摩油和防晒油等化妆品。

对皮肤的作用　花生油对皮肤渗透性与一般植物油相近，其渗透性优于矿物油，但较羊毛脂、油醇等差。它对皮肤无害，是十分有用的润肤剂。花生油被列入可能会促使粉刺生长的物质[29]中。

4. 椰子油(Coconut oil)

椰子油是从椰子肉的干(椰子干)中得到的。椰子干一般含油质量分数为65％～68％，水分质量分数为4％～7％。在产油率方面，椰子干占油料的首位。

物理和化学性质　白色或淡黄色猪脂状的半固体，具有椰子之特殊芬芳气。暴露于空气中极易被氧化。可溶于乙醚、苯、二硫化碳。相对密度(99°/15.5℃)0.869～0.874、(25°/15.5℃)0.917～0.919，折光指数(40℃)1.448～1.450，碘值7.5～10.5，皂化值250～264，酸值6.0以下，不皂化物质量分数为小于0.5％，脂肪酸凝固点20～24℃，椰油凝结点21.8～23℃。

椰子油脂肪酸组成(以质量分数计)：月桂酸44％～52％，肉豆蔻酸13％～19％，棕榈酸8％～11％，癸酸6％～10％，辛酸5％～9％，硬脂酸1％～3％，油酸5％～8％，棕榈油酸0～1％，亚油酸微量至2.5％，已酸0～0.8％，花生酸0～0.4％。不皂化物一般含量约0.1％～0.3％。其中的1/3是甾醇，还有生育酚和角鲨烯。生育酚含量约为20mg/g油。赋予椰子油以椰子香味的成分有一系列6,8,10,12和14碳原子的δ－内酯，含量在150mg/kg以下。椰子油的脂肪酸组成与其他油脂不同，十个碳原子以下的脂肪酸含量较高；所含脂肪

酸中最高与最低熔点的差距只有19℃，使得其三甘油酯熔点范围较窄，做成的椰子油融化性质也与一般天然油脂不同。一般，天然油脂和氢化油脂，当温度升高时渐渐软化。当椰子油加热时，在极窄的温度范围内它从脆硬的固体突然变为液体。

用途　椰子油是香皂所不可缺少的油脂原料，也是制取天然脂肪酸、脂肪醇和表面活性剂的原料。椰子油对头发和皮肤略有刺激性，所以，无法直接应用于油膏或面霜等化妆品，但它是化妆品工业中很重要的间接原料。

对皮肤的作用　对皮肤略有刺激，主要原因是椰子油含有己酸、辛酸和癸酸[32]。

5. 棉籽油(Cottonseed oil)

棉籽油是棉花种植业的副产品，取自各类棉(*Gossypium*)的种子，整粒棉籽含油质量分数为15%～24%，棉仁含油质量分数为30%～38%。

物理和化学性质　淡黄或黄色油状液体，其毛油有强烈、特殊的气味和滋味，但精制棉籽油几乎无味。略溶于乙醇(90%)，可溶于乙醚、氯仿和轻质矿物油。相对密度(25°/25℃)0.916～0.918，折光指数(25℃)1.468～1.472，碘值99～113，皂化值189～198，酸值不大于0.5。不皂化物质量分数不大于1.5%，脂肪酸凝固点30～37℃，在0～－5℃之间冻凝。

棉籽油的脂肪酸组成(以质量分数计)：亚油酸32%～38%，油酸13%～44%，亚麻酸0.1%～2%，棕榈酸17%～29%，硬脂酸1.0%～4.0%，肉豆蔻酸0.5%～2.0%，棕榈油酸0.5%～1.5%，花生酸、二十碳烯酸、山萮酸、芥酸和二十四烷酸均小于0.5%。一般毛棉油中含非甘油酯约2%以上，其中有磷脂、甾醇、树脂、碳氢化合物、棉酚及有关色素。

用途　精制棉籽油可代替杏仁油和橄榄油应用于化妆品，因它是半干性油，制品保存期受到较大的影响，限制了它在化妆品中的应用，但它仍是工业上硬化油的重要原料。

对皮肤的作用　它对皮肤无害，不会引起急性(一次)刺激和过敏，有较好润肤作用，但也有引起皮炎的报道[32]，可能某一组分作为特异反应原(Atopen)诱导产生的症状。

6. 杏仁油(Almond oil或Sweet Almond oil)

杏仁油亦称甜杏仁油，取自甜杏(*Prunus amygdalus*)的干果仁，干果仁含油质量分数约为50%。

物理和化学性质　精制杏仁油是无色透明的油状液体，具有特殊芬芳气。稍溶于酒精(W＝95%)，溶于乙醚、氯仿和轻质矿物油。相对密度(25°/25℃)0.913～0.916，折光指数(40℃)1.463～1.466，碘值93～106，皂化值188～197，酸值2.0以下，不皂化物质量分数为0.4%～1.0%。杏仁油约在－18℃冻凝。

杏仁油的脂肪酸平均组成(以质量分数计)：油酸77.0%，亚油酸17.3%，棕榈酸4.5%，肉豆蔻酸1.2%。

用途　杏仁油不易变质，有优良保存性，可代替橄榄油应用于发油、按摩油、润肤油和润肤膏霜等制品。

对皮肤的作用　它对皮肤无害，有润肤作用。不会引起急性(一次)刺激和过敏。有报道[32]杏仁油对咽喉有刺激作用。

7. 杏核油(Apricot kernel oil或Persic oil)[34,37]

杏核油亦称桃仁油，取自杏树(*Prunus armeniaca*)的干果仁，果仁含油质量分数为40%～50%。

物理和化学性质　淡黄色油状液体，相似于杏仁油，不溶于水，略溶于乙醇，溶于乙醚，相对密度(25°/25℃)0.912～0.916，折光指数1.462～1.465，碘值97～109，皂化值188～200，酸值0.2～4，不皂化物质量分数为0.4%～1.4%。溶点低于－10℃。

杏核油的脂肪酸组成(以质量分数计)：油酸60%～79%，亚油酸18%～32%，饱和脂肪酸2%～7.8%，亚麻酸和其它高不饱和脂肪酸约3.5%。

用途　现已有价格合理的精制杏核油出售，较广泛地用于护肤制品，有助于赋予皮肤弹性和柔度。它的熔点低，寒冷气候下稳定性好，制品能保持透明。它是优质润肤剂，相对较干，没有油腻感，很润滑，有润湿剂作用，可以阻止水分通过表皮过分损失。它的维生素E含量较高，可保护细胞膜，有延长循环系统中血液红细胞生存的功能：它有助于人体充分利用维生素A，这对保持皮肤洁净、健康和抵抗疾病传染起着重要的作用。

对皮肤的作用　它对皮肤的毒性，刺激和过敏作用未见有报道[29]。

8. 棕榈油(Palm oil或Palm butter)

油棕(*Elaeis guineensis*)果实中含有两种不同的油脂，从棕榈仁中得到棕榈仁油，从棕榈果肉中得到棕榈油(含油质量分数约为50%)，两者的组成有较大的差别。

物理和化学性质　棕榈油是红黄色至深暗红色油脂状物块，有一种特殊、令人愉快的气味(淡的类似紫罗兰香)。相对密度(60°/25℃)0.920～0.927，折光指数(60℃)1.451～1.458，碘值53～57，皂化值200～205，酸值2～100。熔点范围27～42.5℃，脂肪酸冻点40～47℃。天然生长和人工种植的油棕、不同地区生长的油棕制得的棕榈油物理性质变化较大。

棕榈油的脂肪酸平均组成(以质量分数计)：棕榈酸42.5%，油酸43.0%，亚油酸9.5%，硬脂酸4.0%，肉豆蔻酸1.0%，微量的二十四烷酸。不皂化物质量分数为0.2%～1.0%，其中类胡萝卜素500～700mg/kg油，生育酚500～800mg/kg油，甾醇约300mg/kg油，磷脂500～1000mg/kg油。

用途　主要用于肥皂制造。精炼棕榈油可用于涂抹油和油膏制品。

对皮肤的作用　对皮肤无不良反应。

9. 棕榈仁油(Palm kernel oil或Babassu oil)

棕榈仁油取自油棕的果仁，干棕榈含油质量分数为40%～53%，与椰子油非常相似。中、南美洲盛产Babassu油棕，棕榈仁油亦常称为巴巴苏油或美洲棕榈仁油。

物理和化学性质　棕榈仁油是白色或淡黄色油脂状物质。新鲜的棕榈仁油有令人愉快的气味。相对密度(60°/25℃)0.887～0.900，折光指数(40℃)1.449～1.451，碘值14～20，皂化值244～254，酸值3～17，熔点25～30℃，脂肪酸冻点20～28℃，不皂化物质量分数为0.2%～0.8%。

棕榈仁油的脂肪酸组成(以质量分数计)：月桂酸46%～52%，肉豆蔻酸14%～17%，棕榈酸6.5%～9%，硬脂酸1%～2.5%，癸酸3%～7%，辛酸3%～4%，油酸13%～19%，亚油酸0.5%～2%，微量己酸。

用途　主要用作制造肥皂的原料。超精炼棕榈仁油也开始在化妆品制剂中应用。

对皮肤的作用　棕榈仁油含有碱金属的月桂酸盐，对某些人的皮肤略有刺激作用。

10. 豆油(Soybean oil)

豆油取自豆科植物(*Soja max*)，平均干基含油质量分数为20%，它是世界上产量最多的油种。

物理和化学性质　淡黄色至棕黄色油状液体，略带特有气味和磁味，相对密度(25°/25℃)0.917～0.921，折光指数(25℃)1.470～1.476，碘值120～141，皂化值189～195，酸值3.0以下，脂肪酸冻点22～27℃。

豆油的脂肪酸组成(以质量分数计)：亚油酸43%～56%，油酸15%～33%，亚麻酸5%～11%，棕榈酸7%～11%，硬脂酸2%～6%，C_{20}及较高碳的饱和脂肪酸0.3%～3%，肉豆蔻酸及较低碳的饱和脂肪酸为微量至0.5%，C_{16}及较低碳的不饱和酸为微量至1%。不皂化物质量分数为小于1.5%。豆油含有最多种类的三萜烯醇、甾醇和生育酚，碱炼豆油组成中(以质量分数计)含0.7%不皂化物，其中含0.06%三萜(烯)醇及0.42%甾醇;精炼豆油中含天然生育酚600～1000mg/kg油。

用途　豆油主要用作肥皂制造原料。近年，马来化精制豆油(Maleated soybean oil)已开始用于各类化妆品，它对皮肤软化作用较突出，今后十年有可能成为护肤化妆品的重要原料。

对皮肤的作用　它对皮肤无不良作用，但有报道[32]粗豆油和凡士林混合物引起头发毛囊肥大，引起发炎。

11. 小麦胚芽油(Wheat germ oil)

小麦胚芽油取自小麦胚芽(*Triticum*)，胚芽约占麦粒质量分数为2%，胚芽含油量质量分数为8%～14%(平均10%)。

物理和化学性质　浅黄色透明油状液体，略有特殊气味。相对密度(25°/25℃)0.925～0.933，折光指数(40℃)1.469～1.478，碘值115～129(平均125)，皂化值179～190，酸值6～20，羟值10～48。

小麦胚芽油的脂肪酸组成(以质量分数计)：油酸8%～30%，亚油酸44%～65%，亚麻酸4%～10%，棕榈酸11%～16%，硬脂酸1%～6%，C_{20}～C_{22}饱和酸0～1%。不皂化物质量分数为2%～6%。小麦胚芽油中生育酚的含量非常高，冷榨小麦胚芽油含生育酚可达2100～2300mg/kg油，除含有α－生育酚和δ－生育酚外，还含有5,8－二甲基生育酚和较少量的7－甲基及5,7－二甲基生育三烯酚。此外，还含有少量其它天然抗氧化剂如阿魏酸与二羟基－γ－谷甾醇结合成的酯。不皂化物中还含有甾醇、三萜(烯)醇和极性较小的化合物(碳氢化合物、脂肪醇等)。

用途　小麦胚芽油中生育酚含量非常高，近年来，人们对它的兴趣日渐增长，精炼小麦胚芽油开始在护肤类化妆品中较广泛地应用。它是优质的润肤剂，可保护细胞膜，有延长循环系统中血液红细胞生存的功能，有助于人体充分地利用维生素A，这对保持皮肤洁净、健康和抵御疾病感染有着重要的作用。

对皮肤的作用　它对皮肤无不良作用。

12. 玉米油(Corn oil)

玉米油是玉米(*Zea mays*)加工的副产品，平均含油量质量分数为整玉米粒4.8%，其中胚芽部分约占油分85%。

物理和化学性质　玉米油是淡黄色透明油状液体，略有特征的气味和滋味。相对密度

(25°/25℃)0.915～0.920，折光指数(25℃)1.470～1.474，碘值103～128，皂化值187～193，酸值2～6，脂肪酸冻点14～20℃，羟值8～12。

玉米油的脂肪酸组成(以质量分数计)：油酸17.0%～49.1%，亚油酸36.4%～70.8%，棕榈酸9.4%～13.3%，硬脂酸1.2%～11.5%，肉豆蔻酸为微量至1.7%，C_{20}～C_{22}饱和酸为微量至0.2%。毛油含磷脂较多(1%～3%)和较多的非油物质(主要是甾醇，1%以上)，游离脂肪酸含量(约1.5%)高于一般质量相当的植物油。重要的是不皂化物中含质量分数约为0.1%的生育酚，这是它稳定性高的原因。

用途　可代替橄榄油使用，是较好的润滑剂。

对皮肤的作用　它对皮肤无不良作用。

13. 芝麻油(Sesame oil)

芝麻油取自芝麻(*Sesamun indicum*)的种子，种子含油质量分数为45%～54%。芝麻主产于我国、印度、缅甸、墨西哥和苏丹。

物理和化学性质　无色或淡黄色透明油状液体，带有特殊芝麻香气味和滋味。它冷却至0℃也不凝固。它稍溶于乙醇(w=90%)，溶于乙醚、氯仿和轻质矿物油。相对密度(25°/25℃)0.914～0.919，折光指数(25℃)1.470～1.474，碘值103～116，皂化值188～195，酸值1～6，脂肪酸冻点20～25℃，羟值1～10。

芝麻油的脂肪酸组成(以质量分数计)：油酸37%～49%，亚油酸35%～47%，棕榈酸7%～9%，硬脂酸4%～5%，花生酸0.4%～1%，十六碳(烯)酸小于1%，肉豆蔻酸微量。不皂化物质量分数不大于1.8%，其中含甾醇质量分数约为0.19%，生育酚质量分数为0.02%～0.05%。芝麻油中一部分不皂化物是其他油脂中没有的(如芝麻明sesamin、芝麻酚sesamol和芝麻酚林sesamolin)，它的非常的抗氧化稳定性就是由于这几种成分，特别是芝麻酚起了主要的作用，还有虫菊素(pyrethrum)及芝麻酚林起了增效作用。

用途　主要代替橄榄油用作膏霜类、乳液类的油脂成分和按摩油等，医药上可作锌油、软膏基剂。

对皮肤的作用　对皮肤无不良作用，不会引起急性(一次)刺激和过敏，但也有关于它引起过敏[38]和接触性皮炎[39]的报道。

14. 茶籽油(Teaseed oil)

茶籽油取自东方植物茶树(*Thea　sasangua*)的种子，茶籽含油质量分数为58%～60%。我国是主要产地。

物理和化学性质　淡黄色略带苦味透明油状液体。可溶于乙醇、氯仿。相对密度(25°/25℃)0.909～0.920，折光指数(25℃)1.467～1.469，碘值83～89，皂化值193～196，酸值0.7～4，脂肪酸冻点22℃。

茶籽油的脂肪酸组成(以质量分数计)：油酸74%～87%，亚油酸7%～14%，棕榈酸6%～8%，硬脂酸0.7%～1.5%，花生酸0.2%～0.5%，亚麻酸0.5%～1%，棕榈油酸0.1%～0.2%。不皂化物约0.9%，含三萜(烯)醇0.04%，甾醇0.6%。

用途　它是发油最理想的原料。我国古代医学文献记载茶油有杀虫解毒和医疗疮疥的功效，这可能是茶籽油中含有的微量组分在起作用。精制茶籽油用于润发制品，具有润滑、杀菌和止痒作用。

对皮肤的作用　未见报道对皮肤有不良作用。

15. 日本茶籽油(Japanese teaseed oil, Tsubaki oil或Camellia oil)[36]

日本茶籽油取自日本茶树种子(*Thea japonica*),油籽含油质量分数为64%～67%。产于日本。

物理和化学性质: 淡黄色油状液，略带气味。相对密度(25°/25℃)0.909～0.920，折光指数(25℃)1.465～1.4675,碘值78～81，皂化值187～197，酸值1～8，羟值76～77。

日本茶籽油的脂肪酸平均组成(以质量分数计): 油酸86.7%，亚油酸2.2%，饱和脂肪酸11%，含少量羟基脂肪酸。与一般茶籽油不同，它含不饱和脂肪酸近90%。

用途　精炼日本茶籽油不油腻、不发粘、涂在皮肤上有舒适感。可用于护发和护肤制品，起润滑剂的作用。发霜中含量质量分数可达8.5%，润丝中含量质量分数约为1.0%。

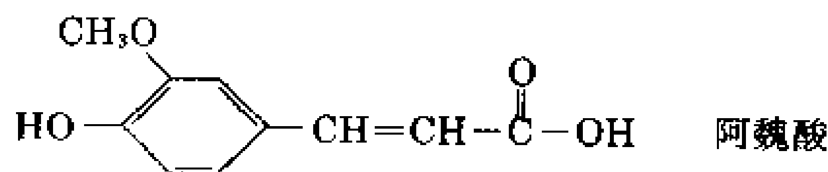
对皮肤的作用　它对皮肤无不良作用。

16. 米糠油(Rice bran oil)[35]

米糠油取自米糠(*Oryza sativa*)，米糠占糙米质量分数为6%(干基)，米糠含油质量分数为15%～20%。

物理和化学性质　黄绿色至黄褐色之油状液体，略有气味。相对密度(25°/25℃)0.916～0.921，折光指数(25℃)1.470～1.473，碘值99～108，皂化值181～189，酸值4～120，脂肪酸冻点24～28℃，羟值5～14。

米糠油的脂肪酸组成(以质量分数计): 油酸40%～50%，亚油酸29%～42%，亚麻酸为微量至1%，肉豆蔻酸0.4%～1.0%，棕榈酸12%～18%，硬脂酸1%～3%，C_{20}～C_{22}饱和酸1%。不皂化物0.5%～1.8%，含生育酚约400mg/kg油，甾醇约0.4%，三萜(烯)醇0.1%。米糠油有非常好的抗氧化稳定性，主要由于它含有成分复杂的天然抗氧化剂。油中除含有天然生育酚外，还含有少量的多种阿魏酸酯(ester of ferulic acid),含量的质量分数约为油的0.006%～0.027%。



粗米糠油含质量分数为1.2%～1.8%γ－谷维醇(Gamma oryzanol)，γ－谷维醇在榨油时分离出来，它含维生素B和E，医药上用于刺激血液循环和活化皮脂腺。γ－谷维醇有吸收紫外线的作用(在320nm处)和防止油脂氧化及腐败的作用，在动物油脂中抗氧化作用更为突出，与氨基酸合用时抗氧化作用进一步增强。此外，它还有阻止黑色素生成的作用。

用途　粗米糠油可提取γ－谷维醇，用于防晒和抗皱护肤制品，也用于医药制品。精制米糠油也用于护肤类化妆品。

对皮肤的作用　未见对皮肤不良作用的报道。

17. 鳄梨油(Avocado oil或Avocado pear oil)[34,40,42]

鳄梨油取自鳄梨(*Persea americana*)的果肉，干果肉含油质量分数为40%～80%。

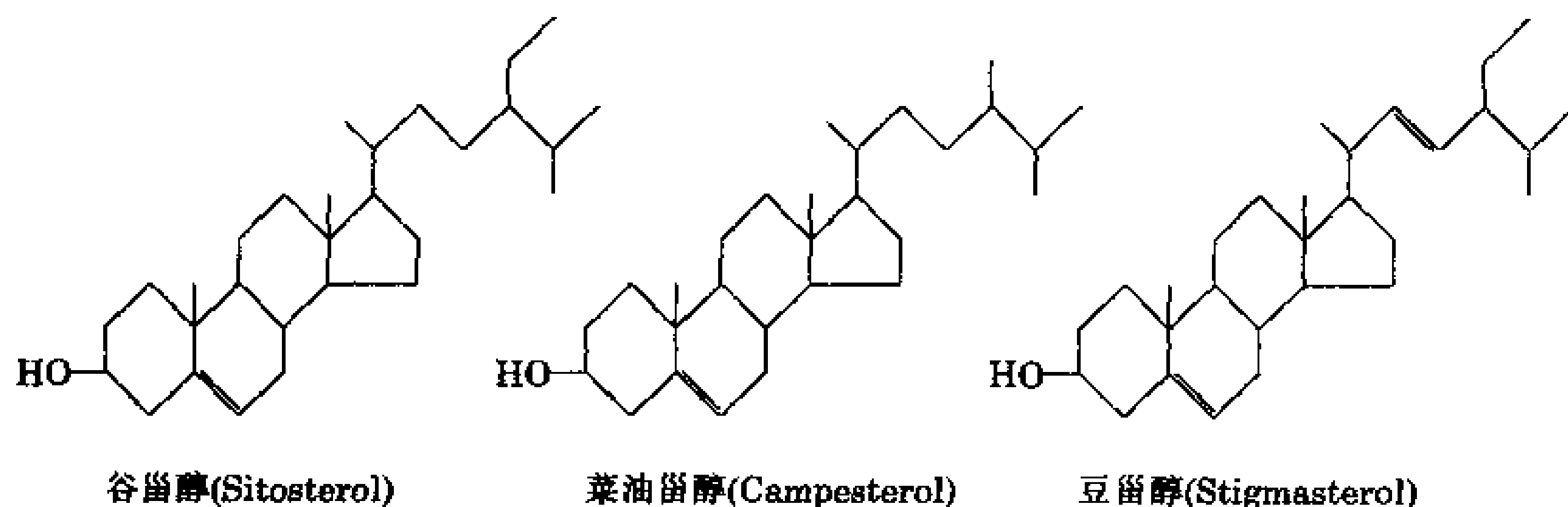
物理和化学性质　反射光呈深红色、透射光呈绿色、带荧光的油状液体，可漂白成无色。很多化妆品厂家选用绿色油赋予产品天然的颜色。相对密度(25°/25℃)0.910～0.916，

折光指数(40°)1.461～1.465，碘值71～95，皂化值177～198，酸值1～7，羟值8～10，凝固点7～9℃。

鳄梨油的脂肪酸组成(以质量分数计)：油酸42%～81%，亚油酸6%～18.5%，棕榈油酸0～8.5%，棕榈酸7.2%～25%，硬脂酸0.6%～1.3%，肉豆蔻酸0.1%～2.1%，月桂酸0～0.2%，癸酸0～0.1%，花生酸微量。不皂化物0.8～1.6%。近年，对鳄梨油不皂化物的研究[42]表明，它含有较丰富的微量成分，如生育酚(约3700mg/kg)、各种植物甾醇(包括豆甾醇、谷甾醇、菜油甾醇和麦甾醇等)、肌醇六磷酸钙镁、类胡萝卜素和角鲨烯等。

用途　鳄梨油已开始较广泛用作化妆品的润滑剂以促使皮肤平滑。它对皮肤渗透性较强，有助于使活性物质传输入皮肤内，此外，它还有防晒作用，它也被用于处理皮肤创伤和治疗皮肤病的制品中。除护肤制品外，还应用于肥皂、香波和剃须膏等。

近年，英国Novarom　GmbH推出鳄梨酊(Avocadin)，它是鳄梨油不皂化物的提取物，呈淡黄色脂肪状物质，约含质量分数为3%的植物甾醇和少量的胆固醇、生育酚、酮甾类及三萜醇，主要的植物甾醇是谷甾醇、菜油甾醇和豆甾醇。



谷甾醇(Sitosterol)　　菜油甾醇(Campesterol)　　豆甾醇(Stigmasterol)

植物甾醇是很好的护肤剂，它能添加到各类的乳液中，特别是有助于改进W/O型乳液的稳定性。鳄梨酊亦能用于改进乳液的稠度和粘度，也能作为润湿剂添加入护肤和防晒膏霜中。它是无毒的，并且，皮肤和眼睛对它容忍度也较高。

对皮肤的作用　它对皮肤没有不良作用，不会引起急性(一次)刺激和过敏。与其他天然植物油比较(如玉米油、豆油、杏仁油和橄榄油等)，它对皮肤的渗透速度最快。

18. 澳洲坚果油(Macadamia nut oil)[36,40,43]

澳洲坚果油取自澳洲坚果(*Macadamia　tetraphyla*)核，干核含油质量分数为75%～79%。主产于夏威夷和澳大利亚东部。

物理和化学性质　淡黄色油状液体，略有油脂芬芳气味。溶于矿物油、肉豆蔻酸异丙酯、环状甲基硅氧烷、豆油、辛基十二烷醇和葵花油等，不溶于聚二甲基硅氧烷、丙二醇、山梨醇和甘油等。相对密度(25°/25℃)0.909～0.915，折光指数(25℃)1.467～1.470，碘值73～80，皂化值193～198，酸值小于1，凝固点约－12℃。

澳洲坚果的脂肪酸平均组成(以质量分数计)：油酸57.8%，棕榈油酸21.4%，亚油酸2.7%，亚麻酸3.4%，棕榈酸8.8%，肉豆蔻酸0.8%，山萮酸2.6%，月桂酸微量。它是唯一含有大量棕榈油酸的天然植物油，其脂肪酸组成与人体皮脂相似，可用作皮肤棕榈油酸的来源，使老化的皮肤复原。它的自稳定性高，不需添加抗氧化剂，它有较高的分散系数和对皮

肤的渗透性。

用途　它对皮肤渗透速度快，在皮肤上留下平滑和不油腻的感觉。众所周知，脂质体过氧化作用伤害细胞膜。肠胃粘膜对过氧化物的袭击是完全免疫的，主要是棕榈油酸起着保护作用。在化妆品中，由于澳洲坚果油含有棕榈油酸，它可起着保护细胞膜作用，从而延缓了脂质体的过氧化作用，特别是受紫外线伤害的皮肤更为重要。它容易乳化、溶于大多数化妆品用的油类，具有高的分散系数。它无毒安全，已开始应用于面部护肤、唇膏和婴儿制品以及防晒制品中。W/O型晚霜用量质量分数达8%，可减少因矿物油引起的油腻感。

对皮肤的作用　它对皮肤无不良作用，使用安全，口腔毒性低，对皮肤渗透性好。

19. 石栗子油(Kukui nut oil)[35,36,43]

石栗子油取自石栗(*Aleurite molaccana*)核，干核含油质量分数为57%～69%。主产于夏威夷、澳洲和菲律宾等地。

物理和化学性质　淡黄色至橙色油状液体。溶于矿物油、肉豆蔻酸异丙酯、环状甲基硅氧烷、豆油、辛基十二烷醇和葵花油等，不溶于聚二甲基硅氧烷、丙二醇、山梨醇和甘油等。相对密度(25°/5℃)0.920～0.930，折光指数(25℃)1.466～1.467，碘值155～175，皂化值185～195，酸值小于1，凝固点约－15℃。

石栗子油的脂肪酸组成(以质量分数计)：油酸19.8%，亚油酸41.8%，亚麻酸28.9%，棕榈油酸0.1%，硬脂酸0.3%，棕榈酸6.4%。它的亚油酸和亚麻酸含量高，这都是人体必需的脂肪酸(EFA, Essential Fatty Acids)。由粉刺部分皮肤分离出来的神经酰胺(Ceramide)只含有6%的亚油酸衍生物，这表明必需的脂肪酸不足会引起粉刺和某些种类的牛皮癣。由于它的碘值较高，需要添加抗氧化剂如维生素A棕榈酸酯、维生素C棕榈酸酯和维生素E乙酸酯等以增加其稳定性。它能很好地与一般化妆品用油脂匹配，很容易乳化。

用途　石栗子油是渗透力很高的植物油，易被皮肤吸收，当被涂于皮肤表面时，有使皮肤软化，舒缓晒斑和减轻刺激的作用。对表皮烧伤、龟裂皮肤、轻度皮肤病变和伤口愈合有一定良好恢复的作用。可用于护肤和护发制品，如润肤乳液、防晒乳液和膏霜、调理香波以及沐浴露等。

对皮肤的作用　它对皮肤无不良作用，使用安全。它所含必需的脂肪酸对保持表皮的角质层中细胞间的脂质体结构的完整性起着重要的作用，有助于健康皮肤形成和皮肤屏障作用恢复，此外，还可减少通过表皮的水分损失(Trans Epidermal Water Loss,缩写TEWL)。

20. 霍霍巴油(Jojoba oil)[35,40,44,45]

霍霍巴油取自西蒙得木(*Simmondsia Chinensis*)果核，空气干燥的果核含油质量分数为48%～51%。

物理和化学性质　淡黄色油状液体，分子蒸馏的霍霍巴油为无色、无味透明液体。折光指数(25℃)约为1.465，碘值82～88，皂化值92～95，羟值6.8。未皂化物5.1%，酸值<2.0，熔点6.8～7.0℃。

霍霍巴油的脂肪酸大致组成(以质量分数计)：11－二十烯酸64.4%，13－二十二烯酸30.2%，油酸1.4%，棕榈油酸0.5%，饱和脂肪酸3.5%(主要为棕榈酸)。与其他天然油脂组成不同，它不是脂肪酸三甘油酯，而是长直链的单不饱和脂肪酸和长直链的单不饱和脂肪

醇组成的酯(即长链液体蜡酯)。脂肪醇含量约等于脂肪酸含量，脂肪醇中11－二十烯醇质量分数约为30%，13－二十二烯醇70%。霍霍巴油冷或热的稳定性好，抗氧化性强，温度变化时粘度改变小。它容易被皮肤吸收，与皮脂能混溶，用后不留油腻感。它是很好的润肤剂，它所形成的油膜与矿物油不同，可透过蒸发的水分，也能控制水分的损失。

用途　由于它不会使皮肤有油腻感，美洲索罗拉(Sonora)沙漠土著居民很早就利用它作发油、护肤油膏、药物和食用，它能治疗刀伤、止痒、消肿和促进头发生长。1985年前，已召开了六次有关霍霍巴油和它的应用的国际会议，大量的现代研究工作表明它是一种多功能的天然油(multi－functional natural oil)，可用于各类护发、护肤、沐浴、防晒和医用制品，例如，护肤制品推荐用量(以质量分数计)5%～10%，香波和护发素1%～2%，香皂0.5%～3%。氢化霍霍巴油是硬质的晶状蜡，可代替鲸蜡，乙氧基化和丙氧基化水溶性霍霍巴油也开始应用于各类化妆品中。

对皮肤的作用　大量的安全性和毒理试验证实[45]，霍霍巴油用作化妆品油是十分安全的，不会产生粉刺和抗原，并能减轻牛皮癣的症状。经表皮吸收的研究表明，它能很快地渗透入皮肤，这种吸收作用显然是通过毛孔和头发毛囊进行的，再经由毛囊与皮脂腺扩散至角膜层，与细胞间脂质体反应，进一步减少水分损失。动态粘弹仪测试证实，使用霍霍巴油30min后，皮肤弹性增加37%。润湿效率的实验证实，霍霍巴油使用后1、4和8h后，面部皱纹分别减少26%、28%和11%。气垫轴承力测电流计测试结果表明，使用霍霍巴油后，连续8h以上还能增加皮肤的柔软性。由于霍霍巴油能渗入皮肤，并与皮酯混溶，它能十分有效地疏通头发毛囊和防止皮脂积聚在毛囊中，防止由此引起的脱发。

21. 沙棘油(Sea buckthorn oil)[46,47]

沙棘油取自沙棘(*Hippophae rhamnoides*)果实，果浆含油质量分数为2%，种子含油质量分数为12%。产于我国华北、西北、四川、云南和西藏等地。

物理和化学性质　棕红色透明油状液体。相对密度(20°/20℃)0.911～0.925，折光指数(20℃)1.460～1.470。沙棘油一般指整个果实制取的油(包括果浆和果仁)，其碘值70～160，皂化值180～220，酸值10以下。沙棘果浆油和种子油性质有较大的不同。果浆油碘值约76，皂化值约190，不皂化物$w=3.7\%$，凝固点6.4℃，不含亚麻酸。种子油碘值约138，皂化值约193，不皂化物$w=1.8\%$，约含亚麻酸$w=15\%$，凝固点－20℃。

沙棘油的脂肪酸组成(以质量分数计)：油酸25%～31%，亚油酸6%～7%，亚麻酸1.3%～3.3%，棕榈油酸28%～34%，硬脂酸0.8%～1.2%，棕榈酸28%～33%，十四烯酸0.2%～1.3%，肉豆蔻酸为微量至0.17%，月桂酸为微量至0.26%，维生素E100～400mg/100g油，类胡萝卜素约200mg/100g油。

沙棘种子油的脂肪酸组成(以质量分数计)：油酸26.6%，亚油酸34.7%，亚麻酸27.0%，饱和脂肪酸11.6%；不皂化物2.1%，内含玉蜀黍黄素(Zeaxanthin)、隐黄素(Cryptoxanthin)、β－胡萝卜素、γ－胡萝卜素、番茄烃(Lycopene)，并有0.78%谷甾醇和维生素E 212mg/100g油。

用途　沙棘作为藏药早有记载，已被发现的活性成分很多，可应用于增强人体代谢功能，治疗烧伤、烫伤、冻伤和其他轻度皮肤损伤，滋润皮肤、毛发，抑制衰老和抗辐射等。可用于护肤、护发、沐浴制品，也用于剃须膏、生发剂和祛斑霜等化妆品。

对皮肤的作用　未见对皮肤有不良作用的报道。

22. 水蒜芥籽油(Sisymbrium irio oil)[36,37]

水蒜芥籽油取自十字花科植物水蒜芥(*Sisymbrium irio*)种子，种子含油质量分数为18%～20%。产于欧洲和印度。

物理和化学性质　浅金黄色油状液体。碘值96～103，不皂化物约$w=1.6\%$。

水蒜芥籽油的脂肪酸组成(以质量分数计)：油酸10%～14%，亚油酸15%～18%，亚麻酸32%～40%，硬脂酸1%～3%，棕榈酸4%～8%，芥酸微量。

用途　古罗马人用水蒜芥籽油按摩身体，印度人用作处理皮肤疾病，亦用于美容。可用于面膜和按摩膏。

对皮肤的作用　未见对皮肤有不良作用的报道。

23. 亚麻荠油(Gold of pleasure oil或False flax)[35]

亚麻荠油取自亚麻荠(*Camelina sativa*)种子，种子含油质量分数为29%～41%。亚麻荠已是半商业规模种植的作物，产于英格兰东西部和中亚地区。

物理和化学性质　黄色透明油状液体。相对密度(15°/15℃)0.922～0.928，折光指数(20℃)1.476～1.478，碘值127～154，皂化值184～190，酸值1～15。

亚麻荠油的脂肪酸组成(以质量分数计)：油酸13%～16%，亚油酸14%～20%，亚麻酸33%～40%，芥酸10%～18%，硬脂酸2%～5%，棕榈酸3%～9%，肉豆蔻酸0～2%，C_{20}及C_{20}以上饱和脂肪酸约3%。

用途　用作皮肤滋润剂、护肤膏霜和底基和医药制品底基。

对皮肤的作用　未见对皮肤有不良作用的报道。

24. 其他植物油

近年来，文献报道过还有不少化妆品用天然植物油，其中包括：西番莲花油(Passion flower oil)[36]，金盏花油(Calendule oil)[36]，芒果核油(Mango kernel oil)[36]，蔷薇果油(Rosehip oil)[35]，芦荟油(Aloe vera oil)[34]，茶树油(Tea tree oil)[37]，苜蓿油(Alfalfa oil)[34][，西班牙鼠尾草油(Oil of Chia)[35]和月见草油(Evening primorose)[25]等。

(二) 植物油脂

1. 可可脂(Cocoa butter或Cacaobutter)

可可脂取自热带可可树(Theobroma cacao)种子——可可豆，可可豆的仁含油质量分数为50%～55%。

物理和化学性质　白色或淡黄色固态脂，略带愉快的可可豆的滋味和香味。稍溶于乙醇(质量分数为90%)，可溶于乙醚、氯仿和轻质矿物油。相对密度(100°/25℃)0.858～0.864、(25°/25℃)约0.973，折光指数(40℃)1.456～1.458，碘值33～40，皂化值190～198，酸值1～4，脂肪酸冻点45～50℃，熔点32～35℃，不皂化物质量分数为0.2%～0.6%。

可可脂的脂肪酸组成(以质量分数计)：棕榈酸24.2%～27.0%，硬脂酸32.0%～35.4%，油酸33.8%～36.9%，亚油酸2.7%～4.0%，C_{16}/C_{18}之比为0.69～0.82。在27℃以下时，可可脂是脆的，温度稍高即软化及融化。可可脂的熔点与其晶型有关，可可脂

可能有6～7种晶型。它的多晶型性关系到它的独特的融化性质，这是一个复杂问题。可可脂虽然不含相对分子质量低的脂肪酸，但其熔点不高。它的组成与羊脂相似，但在低于其熔点温度时，显得脆硬而无油腻感。可可脂含磷脂0.05%～0.13%。不皂化物中含有碳氢化合物、脂肪醇、三萜(烯)醇、甾醇和生育酚。

用途　可应用于唇膏、面霜和速融性油膏制品、医药油膏及栓剂等。

对皮肤的作用　它对皮肤无不良作用，不会引起急性(一次)刺激和过敏。有滋润皮肤的作用。它被列为可能引起粉刺的油脂。

2. 婆罗脂(Borno tallow)和雾冰藜脂(Illip butter或Mowah buttet)[35,36]

婆罗脂是取自东印度及马来西亚种植的婆罗双树(*Shoraa stenptera*)的果仁，果仁含油质量分数为45%～50%。雾冰藜脂取自雾冰藜(*Madhuca latifolia*)的果仁，果仁含油质量分数为50%～60%。两者的果仁相象，两种脂肪也相似，有时两者的名称也混用。

物理和化学性质　天然婆罗脂和雾冰藜脂呈带绿色油脂，经精炼漂白、除臭和中和等可制得纯的白色固态油脂(如Aston Chemicals公司的Lipex 106)。它们的特性和物理常数见表1－1－11。

表 1-1-11　　几种植物油脂的特性和物理常数范围

	婆罗脂	雾冰藜脂	牛油树脂
果仁含油(脂)率w/%	45～70	50～60	45～55
酸　值	10～50	5～50	1～30
皂化值	189～200	188～200	178～190
碘　值	29～38	53～70	53～65
相对密度d(100°/25℃)	0.852～0.860	0.856～0.870	0.859～0.869
折光指数n(40℃)	1.456～1.457	1.458～1.462	1.463～1.467
熔点t/℃	34～39	30～33(精制)	32～45
脂酸冻点t/℃	51～53	36～45	49～54
不皂化物w/%	0.4～2.0	1～3	3～10

婆罗脂和雾冰藜脂的脂肪酸组成：见表1－1－12。它的三甘酯的组成也列于表1－1－12，其主要由硬脂酸－油酸－硬脂酸三甘油酯(即SUS，S为硬脂酸，U为油酸等不饱和脂肪酸)组成。

用途　由于它的三甘油酯的组成较恒定，故可制成稳定的乳液，且抗氧化性高，可用于护肤制品、按摩油、防晒制品和唇膏等美容化妆品，使用含量也可较高，美容化妆品中含量质量分数为5%～20%。

对皮肤的作用　未见对皮肤有不良作用的报道。

3. 牛油树脂(Shea butter)[35]

牛油树脂取自非洲酪脂树(Butyrospermum parkii)果实，果仁含油量质量分数为45%～55%。

物理和化学性质　未精炼牛油树脂是灰白色软蜡状物质，精炼脂的颜色和稠度较恒定。它的特性和物理常数见表1－1－11。

牛油树脂的脂肪酸组成(以质量分数计)：见表1－1－12。其不皂化物含量高达

表 1-1-12　　　　几种植物脂的组成

组　　成	可可脂	婆罗脂	牛油树脂	雾冰藜脂
脂肪酸组分w/%				
棕榈酸	24.4	18.0	5.7	23.7
硬脂酸	35.4	43.3	41.0	19.3
花生酸	-	1.1	—	—
饱和酸合计	59.8	62.4	46.7	43.0
油　酸	38.1	37.4	49.0	43.0
亚油酸	2.1	0.2	4.3	13.7
不饱和酸合计	40.2	37.6	53.3	57.0
甘油酯组成mol/%				
三饱和酸	2.5	5	5	1
一不饱和酸、棕榈酸、硬脂酸	52	31	—	27
一不饱和酸、二棕榈酸	6.5	8	—	1
一不饱和酸、二硬脂酸	18.4	40	34	—
二不饱和酸、硬脂酸	12	13	45	30
二不饱和酸、棕榈酸	8.4	3	11	41
三不饱和酸	—	—	5	—

3%～11%，其中萜烯醇65%～75%，植物甾醇3.5%～8%。由于含较多不饱和化合物，在精炼过程中，一般添加少量的抗氧化剂(如0.05%～0.1% BHT)。

用途　它易被皮肤吸收，可改进皮肤柔软性，用于处理干裂皮肤，能使由于晒斑、湿疹和皮炎引起的皮肤失调康复。它可应用于手霜、润肤乳液、防晒和抗皱制品、晚霜、润肤霜和婴儿护肤品。也有报道，它可吸收275nm紫外线，可作防晒制品辅助添加剂。

对皮肤的作用，未见对皮肤有不良作用的报道。

(三) 植物蜡

1. 巴西棕榈蜡(Carnauba wax)[19,48,49]

巴西棕榈蜡取自巴西蜡棕(*Copernica cerifera*)叶，主产巴西的北部和东北部。

物理和化学性质　精制品为白色至淡黄色无定形的蜡状固体，质硬，具有韧性和光泽，有光滑断面，有愉快的气味。可溶于热乙醚和乙醇。相对密度(25°/25℃)0.996～0.998，折光指数(60℃)1.463，碘值7～14，皂化值78～88，酸值2～10，酯化值75～85，不皂化物质量分数为50%～55%，熔点82.5～86℃。

巴西棕榈蜡的组成(以质量分数计)：烷基蜡酸酯［主要是蜡酸蜂花酯($C_{26}H_{53}COOC_{30}H_{61}$)和蜡酸蜡酯($C_{26}H_{53}COOC_{26}H_{53}$)］84%～85%，游离蜡酸3%～3.5%，$C_{28}$、$C_{30}$和$C_{32}$的烷醇2%～3%，交酯(Lactides)2%～3%，碳氢化合物1.5%～3%，少量醇不溶的树脂和无机物。

除粗小冠巴西棕蜡外，它是最硬、熔点最高的天然蜡，它可与所有植物、动物和矿物蜡相匹配，也可与大量各种天然和合成树脂、脂肪酸、甘油酯和碳氢化合物相匹配。将它添加到其他蜡类中，可提高蜡质的熔点，增加其硬度、韧性和光泽，有降低粘性、塑性和结晶

的倾向。

用途　可用于口红、染睫毛锭、脱毛蜡和除臭锭等需要较好成型的制品。

对皮肤的作用　精制巴西棕榈蜡对皮肤无不良作用，不会引起急性(一次)刺激和过敏。

2. 小烛树蜡(Candelilla wax)[19,48]

小烛树蜡取自类苇类植物小烛树(*Euphorbia antisphilitica*)的茎部，主产于墨西哥北部、美国加利福尼亚州和德克萨斯州南部。

物理和化学性质　灰色至棕色蜡状固体，脆硬，有光泽，带芳香气味，略有粘性。相对密度(15°/4℃)0.982～0.993，折光指数(71℃)1.455，碘值15～36，皂化值46～66，酸值11～19，不皂化物质量分数为65%～67%，熔点65～69℃。

小烛树蜡的组成(以质量分数计)：蜡酸酯类28%～29%，高碳醇、交酯和天然树脂12%～14%，碳氢化合物50%～51%，游离酸7%～9%，无机物约0.7%。它较容易乳化和皂化。熔融后，凝固很慢，有时需要几天后才可达到其最大硬度。加入油酸等可延缓其结晶和使其很快地变软。它可溶于热的乙醇、苯、四氯化碳、氯仿、松节油和石油醚等，冷却后呈胶冻状，它是碱性染料很好的溶剂。

用途　使用对象与巴西棕榈蜡相同。

对皮肤的作用　未见对皮肤有不良作用的报道[29]

3. 木蜡(Japan wax)[19,48]

木蜡取自日本的漆树(*Sumac*)的果浆。也称日本蜡。

物理和化学性质　淡奶色蜡状物，有胶粘感，不硬，但有韧性、可延展性和粘性。有牛脂气味，放置会起霜和变黑。易破裂，裂口表面无光泽。可溶于热的乙醇、二硫化碳、氯仿、乙醚、苯、石油醚、四氯化碳、异丙醚、甲苯、二甲苯、三氯乙烷和松节油等。相对密度(25°/4℃)0.975～0.984，折光指数(60℃)1.450～1.456。碘值4～15，皂化值217～237，酸值6～20，酯化值210～225，不皂化物质量分数为2%～4%，熔点50～56℃。

木蜡的组成(以质量分数计)：三甘油酯93%～97%，游离脂肪酸3.8%～5.5%，游离脂肪醇1.2%～1.6%，其脂肪酸的平均组成(以质量分数计)：棕榈酸77%，硬脂酸5.0%，油酸12.0%，C_{16}～C_{26}二元脂肪酸6.0%。二元脂肪酸中C_{16}～C_{26}二元酸质量分数为：C_{16}1.2%，C_{18}40%，C_{19}<0.1%，C_{20}35.5%，C_{21}0.7%，C_{22}53.5%，C_{23}0.4%，C_{24}3.5%，C_{26}1.2%。木蜡可与蜂蜡、可可脂和其他三甘油酯配伍。它容易被碱皂化形成乳液。

用途　它主要用于乳液和霜类制品，如发霜和香脂等。

对皮肤的作用　未见对皮肤有不良作用的报道。

4. 芳香蜡(Aromatic waxs)[36]

近年，法国Cires Essentielles Cosmetique公司推出7种从花中提取的蜡状物，并且，已被一些化妆品公司利用作为高级化妆品的原料。这类芳香蜡很容易处理和添加入化妆品的配方中。它保持原有的花香、颜色和原来花所具有的性质，都是软的低熔点的固体，其详细成分还不清楚，但已开始应用于各类化妆品中，下面举几例：

(1) 金合欢花提取物(Cassie flowers)

淡黄色带有浓金合欢花气味、质软蜡状固体。熔点34～37℃，溶于脂肪和脂肪酸酯。有润肤作用，特别适于干性皮肤。一般加入油相中，约在75℃乳化，添加量质量分数为

1%～5%。用于护肤制品有助于消除粉刺。

(2) 茶藨子胚芽提取物(Blackcurrant buds)

淡绿色带有茶藨子叶气味蜡状固体。溶点34～38℃，溶于脂肪和脂肪酸酯。茶藨子叶有清新气味，它对皮肤有滋润和收敛作用，应用于男士用膏霜和剃须后制品，推荐用量质量分数为1%～5%。

(3) 水仙花提取物(Narcissus flower)

绿黄色至橙黄色软蜡状固体。熔点33～36℃。其用量质量分数为1%～5%对皮肤有松解和滋润作用。它可应用于日霜、晚霜和防皱霜。它可减缓颧颊潮红，保持健康肤色。

(4) 水仙花、金合欢花和玫瑰花混合提取物(Extract of narcissus,cassie and rose)

绿黄色至橙黄色蜡状固体。熔点33～37℃。它综合了3种花提取物的特点，即玫瑰花提取物的护肤作用，金合欢花提取物的滋润作用和水仙花提取液的松弛作用。可应用于日霜、晚霜和日晒后护肤制品，推荐用量质量分数为1%～5%。

(5) 玫瑰花提取物(Rose flowers)

白色至淡黄色软蜡状固体，带有玫瑰花香。熔点33～36℃。它有很好的滋润和护肤作用，特别适用于干性皮肤和长期日晒及受冷后皮肤，推荐用量质量分数为1%～5%。

(6) 橙花提取物(Orange flower)

橙色带有橙花醇气味软蜡状固体。由于它具有舒缓和滋润作用，特别适用于易过敏皮肤护肤品、青少年护肤品和日晒后护肤品，推荐用量质量分数为0.5%～5%。

(7) 鼠尾草提取物(Sclarea sage)

绿色带有鼠尾草气味蜡状固体。由于它具有舒缓作用，主要应用于体用护肤制品，如肿胀腿部用油膏和运动保健制品，也用于除臭剂。

第三节　动物油脂、蜡

一般动物油脂、蜡在常温下为白色固体。其碘值较植物油脂低，但皂化值较高。甘油酯中饱和脂肪酸含量较高。羊毛脂虽一般称为“脂”，但按其成分应属粘性软膏状的蜡。卵磷脂是脂肪酸的磷酸酯，它是半油脂性的化合物。一般动物油脂、蜡都不同程度带有各种特殊气味，很少直接使用于化妆品，像牛脂和猪脂主要用作制皂原料，而精炼动物油脂则是化妆品的优质原料。

一、动　物　油

1. 水貂油(Mink oil)[27,60]

水貂油是取自水貂皮下脂肪所得的脂肪油。我国水貂产地主要分布于浙江、江苏、山东和吉林等省。

物理和化学性质　超精炼水貂油近乎无色、无味透明液体，一般精制水貂油略带淡黄色。相对密度(25°/25℃)0.910～0.916，折光指数(20℃)1.4670～1.4746，碘值75～95，皂化值188～208，酸值≤1.0，不皂化物质量分数为0.2%～0.4%，凝固点≤7℃。

水貂油的脂肪酸组成(以质量分数计)：肉豆蔻酸4%，棕榈酸16%，棕榈油酸18%，硬

脂酸2%，油酸42%，亚油酸18%。未经超精炼的水貂油还含有约3%的亚麻酸和花生酸。

水貂油有较好吸收紫外线性能，在207nm～208nm处显示吸收峰。水貂油具有优良的抗氧化性能，抗氧化性比猪油和棉籽油要高8～10倍，对热和氧都是稳定的，贮存不易变质。它的扩散系数较大，约是肉豆蔻酸异丙酯的2倍，而在水中则是同等粘度矿物油的3倍。当涂搽在皮肤表面上时很快地形成一层均匀的薄膜，赋予一种滑润不腻的肤感。在异丙醇、乙醇和一些混合溶剂中都有相当大的溶解度。它的乳化性良好，适于O/W型乳化。

用途　水貂油渗透性能良好，易于被皮肤吸收，用后滑润而不腻，并使皮肤柔软和有弹性，对干燥皮肤尤为适应。有报道认为，它对黄褐斑，单纯糠疹、痤疮、干性溢脂性皮炎、冻疮、防裂和防皱均有一定疗效。此外，还能调节头发生长，使头发柔软、有光泽和弹性。用于配制营养性化妆品和皮肤病制剂，如营养霜、润肤脂、唇膏和发油等。

对皮肤的作用　它无毒、安全。精炼的水貂油无异味。对人眼和皮肤不显任何刺激及过敏，对人体皮肤作用温和，对皮肤斑贴试验呈阴性。

2. 鲨鱼肝油(Shark liver oil)[26,27,28]

鲨鱼肝油取自鲨鱼肝脏，肝脏含油质量分数为30%～70%。这类海洋动物油脂组成受到季节变化、成熟程度、地理位置和所在地区生态环境的影响。

物理和化学性质　超精炼鲨鱼肝油近乎无色、无味的透明油状液体。碘值300～350，皂化值10～40，酸值1.0，不皂化物变化很大，一般质量分数为1%～3%。

鲨鱼肝油的组成(以质量分数计)：肉豆蔻酸2%，棕榈酸12%，棕榈油酸7%，硬脂酸4%，油酸30%，亚油酸6%，亚麻酸5%，二十二碳六烯酸10%，其余为C_{20}以上不饱和脂肪酸。Croda公司超精炼鲨鱼肝油含C_{20}以上不饱和脂肪酸为C_{20} 13%，C_{22} 18%，C_{24} 8%。生育酚含量约0.026%，维生素A 500～10000I.U/g油，维生素D 50～300I.U/g油。不皂化物约7.62%，其中含姥鲛烷($C_{19}H_{40}$，Pristane)15.7%，其他饱和烃24.8%，角鲨烯23.5%，其他同系物15.3%。

用途　含有丰富的角鲨烯，角鲨烯是皮脂和皮肤天然脂质体的组分，将鲨鱼肝油用于化妆品可模仿天然护肤脂质体的功能，它所含的角鲨烯保持皮脂流动性和作为表皮的润滑剂，其护肤作用还包括抑制霉菌的生长，阻止因过度日照引起的皮癌的形成。它可用于护肤和护发类化妆品，也可作为药物基质原料，如外痔制剂作为软化和平滑皮肤的护肤剂。美国FDA把它列为OTC药物的护肤剂，推荐用量质量分数为30%。

对皮肤的作用[28]　它对眼睛刺激性极微小($w=100\%$浓度，不洗)；急性(一次)皮肤刺激中等($w=100\%$浓度)，急性经口毒性(白鼠)$LD_{50}>5g/kg$。

3. 步鱼油(Menhaden oil)[26,27,28]

步鱼油取自步鱼(*Brevoortia tyrannus*)的脂肪。

物理和化学性质　黄棕色或红棕色油状液体，略带特有气味。能溶于醚、苯、二硫化碳、矿物油和异丙醇。相对密度(60°/25℃)0.903，折光指数(60℃)1.4590～1.4623，碘值150～165，皂化值192～199，脂肪酸冻点约32℃，滑动点22～28℃。

步鱼油的脂肪酸组成(以质量分数计)：肉豆蔻酸8%，棕榈酸19%，棕榈油酸10%，油酸11%，二十碳五烯酸15%，二十二碳六烯酸12%。

用途　步鱼油的二十碳五烯酸含量高，超精炼的步鱼油制成护肤品，赋予皮肤舒服

感。用于营养霜和润肤霜能使干性皮肤润湿和平滑;用于香波和护发素使头发留下平滑感和优良的梳理性。

对皮肤的作用　未见对皮肤有不良作用的报道。

4. Orange roughy鱼油(Orange roughy oil)[26,27,28]

Orange roughy鱼油取自一种深海鱼(*Hoplostethus atlantcus*)的脂肪。

物理和化学性质　淡黄或近乎无色透明油状液体,超精炼油无气味。碘值80～100,皂化值95～115,酸值≤1.0。

Orange roughy鱼油的组成(以质量分数计): 肉豆蔻酸1%,棕榈酸1%,棕榈油酸12%,油酸56%,亚油酸2%。它只含3%的三甘油酯,实际为液态的蜡酯,主要含有直链的脂肪酸和脂肪醇。它的易分散性和软化皮肤的性质优于霍霍巴油,这与它含有一些低碳的组分和高含量油酸酯有关。

用途　主要用于无水和含水的护肤化妆品,它可提供不油腻的护肤的脂质层,易于分散和润湿性良好,也应用于浴油。它经氢化后,得到优质的天然蜡状物,可代替鲸蜡作为高级化妆品的原料。

对皮肤的作用　它对眼睛没有刺激作用,急性(一次)皮肤刺激极轻微(w=100%浓度),急性经口毒性LD_{50}5g/kg。它不会引起粉刺。

5. 其他动物油

(1) 海龟油(Turtle oil)[49]

海龟油取自巨型海龟(Chelonian athecae)的肌肉和生殖器官。40～50年代对它的研究和应用较多,近十几年来,由于生态保护的要求,有些国家已禁止捕杀海龟,这限制了它的应用。

粗海龟油有不愉快气味,精炼脱臭可除去其气味。相对密度(25°/25℃)0.914～0.919,折光指数(20℃)1.4658～1.4715,碘值89～97,皂化值197～210。

海龟油的脂肪酸组成(以质量分数计): 月桂酸13.3%,肉豆蔻酸10.6%,棕榈酸17.0%,硬脂酸4.1%,肉豆蔻油酸1.3%,棕榈油酸7.8%,油酸39.6%,$C_{20\sim22}$不饱和酸6.1%。

海龟油易被皮肤吸收,有较强的收敛作用,可用作皮肤润滑剂、抗皱霜等。不会引起急性(一次)皮肤刺激和过敏,使用安全。

(2) 蛇油(Snake oil)

精制蛇油在室温下为淡黄色油状液体,略带异味,相对密度(25°/25℃)0.9172,折光指数(20℃)1.474,碘值105～120,皂化值184～188,酸值≤1.0,不皂化物质量分数为1%～2%。

我国南方各省野生和饲养的蛇资源丰富,蛇油的应用也逐步扩大。蛇油对皮肤皱裂有良好的治疗功效,可令皮肤感到平滑,凉爽,适用于护肤制品和药用油膏。

二、动物油脂

1. 牛脂(Tallows)

牛脂取自食用牛的脂肪,它与羊肉脂和山羊脂组成相近,是一般动物脂的代表。

物理和化学性质　精制品为白色的软固体,有特殊油臭味。可熔于乙醚和氯仿。相对

密度(99°/15.5℃)0.860～0.870，碘值35～48，皂化值193～202，脂肪酸冻点40～46℃，熔点35～50℃，不皂化物质量分数为<0.8%。

牛脂的组成(以质量分数计)：月桂酸为微量至0.2%，肉豆蔻酸2%～8%，棕榈酸24%～37%，硬脂酸14%～29%，花生酸为微量至1.2%，肉豆蔻油酸0.4%～0.6%，棕榈油酸1.9%～2.7%，油酸40%～50%，十八碳二烯酸1%～5%；甘油酯组分(mol，%)：三饱和(GS_3)15～28，二饱和(GS_2U)46～52，一饱和(GSU_2)20～37，三不饱和0～2。

用途　它不直接应用于化妆品，与椰子油和猪脂作为制皂重要油脂原料。

2. 猪脂(Lard)

猪脂是新鲜、清洁、屠宰时健康的猪体某一部分脂肪组织的脂肪。

物理和化学性质　白色油状的软固体，有脂肪香味。可溶于乙醚和氯仿。相对密度(99°/15.5℃)0.858～0.864，折光指数(60℃)1.440，碘值46～70，皂化值195～202，不皂化物质量分数为<0.1%，脂肪酸冻点36～42℃。

猪脂的脂肪酸组成(以质量分数计)：肉豆蔻酸1%～4%，棕榈酸20%～28%，硬脂酸5%～14%，油酸41%～51%，亚油酸2%～15%，三不饱和酸(以亚麻酸计)为微量至1%，四不饱和酸0.3%～1.0%。

用途　对皮肤略有柔润与浸透作用。由于猪脂易腐败，较难直接用于各类化妆品。

3. 马脂(Horse fat)

马脂是取自马体某些部位脂肪组织的油脂。

物理和化学性质　马脂为白色膏状物，无色无味。相对密度(20°/4℃)0.912～0.918，折光指数(20℃)1.468，碘值约95，皂化值195，不皂化物质量分数为0.2%～0.5%。

马脂的组成(以质量分数计)：月桂酸0.4%，肉豆蔻酸4.5%，棕榈酸26%，硬脂酸4.7%，花生酸0.2%，不饱和的C_{14}及C_{16}酸2.3%，油酸33.7%，亚油酸5.2%，亚麻酸16.3%，不饱和的C_{20}～C_{22}酸2.3%。三甘酯的近似组分(mol，%)为：$GS_3$2.6%，GS_2U　22.4%，GSU_2 55.9%，$GU_3$19.1%。它与一般陆地动物的脂肪不同，其碘值较高，含有显著数量的亚麻酸，不饱和酸总量也高，即含有人体需要的脂肪酸(EFA)。

用途　马脂对皮肤相容性好，接近人体皮下脂肪，其铺展性好，可令皮肤平滑，属营养性油脂。精制马脂已开始应用于化妆品。

4. 精制鹿脂(Refined deer fat)

鹿脂是取自鹿体某些部位脂肪组织的油脂。

物理和化学性质　鹿脂是白色固体，无气味。相对密度(20°/4℃)0.918，碘值35～39，皂化值212～215，酸值<1.0，不皂化物质量分数为1%～2%。根据《唐本草》记载，鹿脂"主痈肿死肌，温中，四肢不随，风头，通腠理"；《中国医学大辞典》记载，鹿脂"疗面疱疮，频频涂之"。

用途　天然药物脂；可行血、活血、除斑，对面部疱疮和痈肿死肌有一定疗效。随着驯养鹿业的发展，鹿脂利用会不断地扩大。

三、动　物　蜡

1. 鲸蜡(Spermaceti)

鲸蜡是取自抹香鲸头腔和其他鲸鱼的鲸脂的蜡状物。

物理和化学性质　精制鲸蜡是白色半透明、有珠光略带油性的结晶性蜡状固体。无臭、无味。质脆易成粉状。长期暴露于空气中易氧化酸败变黄。表1－1－13列出美国药典鲸蜡的规格。它溶于氯仿、醚和油类，不溶于冷乙醇，溶于热的乙醇、四氯化碳和丙酮。鲸蜡加碱水溶液部分皂化，形成乳液。它可与蜂蜡、乙基纤维素和硬脂酸配伍。

表 1-1-13　　鲸蜡的性质(U.S.P.)

熔点t/℃	45～49
闪点t/℃	243.3～248.9
相对密度d(25℃)	0.940～0.946
酸值	0.0～0.5
酯值	116～125
皂化值	116～125
不皂化物(w/%)	45～50
碘值	3.0(最大值)
酰值	2.7
折光指数n(60℃)	1.440
颜色	白色半透明

鲸蜡的组成(以质量分数计)：主要由棕榈酸鲸蜡酯组成，一般酯类95.4%，高级脂肪醇2.6%，脂肪酸1.2%；酯类还有高级脂肪醇的月桂酸酯，肉豆蔻酸酯和硬脂酸酯等，此外，还含有较多游离脂肪醇。

用途　主要用于制冷霜和需要较好光泽及稠度的乳液，也用于唇膏和固融体油膏状的制品。由抹香鲸油氢化制得的蜡(如Moby Dick Wax 90)，性质与鲸蜡相近，抗氧化性好，不会酸败，可代替鲸蜡。

对皮肤的作用　它对皮肤没有不良作用，不会引起急性(一次)刺激和过敏。

2. 蜂蜡(Beeswax)[51~58]

蜂蜡是约两周龄工蜂前腹部蜡腺体分泌出来的脂肪性物质，经与腹部接触后固化而成鳞片状，再由这些鳞片聚合而成蜂蜡。

物理和化学性质　天然蜂蜡是黄色至棕褐色无定形蜡状固体，其颜色随蜂种、加工技术、蜜源及巢脾的新旧而不同，有类似蜂蜜的香味，在咀嚼时不粘牙，有油脂的芳香味。用手捏揉时有塑性，稍硬，敲击后成碎片，断面呈片状晶粒。微溶于冷的乙醇、苯和二硫化碳，30℃时可完全溶解；可完全溶于氯仿、乙醚、不挥发性油和挥发性油。蜂蜡可与植物油、动物油、矿物蜡、脂肪酸、甘油酯、碳氢化合物、脂肪醇等几乎所有其他蜡类和油类配伍。表1－1－14列出我国和一些国家蜂蜡标准。

蜂蜡的组成范围：蜂蜡的化学成分因产地不同，略有差异。蜂蜡主要成分为高级脂肪酸和一元醇所合成的酯。表1－1－15列出蜂蜡的组成范围。我国是养蜂大国，各地产蜂蜡的成分也有差异[56,57]。表1－1－15所列的化合物约占蜂蜡质量分数的80%～90%，这是蜂蜡的主要成分，其平均相对分子质量约为580g/mol。剩余的质量分数为10%～20%是微量成分，其含量是质量分数为1%或更低浓度，用现代仪器分析(GC和GC－MS)证实，蜂蜡

表 1-1-14　　我国和一些国家的蜂蜡标准

项目＼国别	中国商业部蜂蜡标准(一等品)	美国药典标准(U.S.P)	英联邦标准
颜色	乳白、鲜黄、黄	白、黄、棕	按用户要求而定
表面	无光泽，有波纹，一般中间突起	—	—
断面状态	结构紧密，结晶粒细，上下颜色一致	—	—
气味	有蜂蜡香味	有蜂蜜气味	略有芳香愉快气味
杂质w/%(苯不溶物)	不超过1	—	灰分最大值0.01
相对密度d	0.954~0.964(20℃)	0.950~0.960(25℃)	—
熔点t/℃	62~67	61~65	61~64
闪点t/℃	—	242.2~250	—
酸值	中蜂4~9　西蜂15~23	16~23	18~24
碘值	6~13	8~11	8~13
皂化值	75~100	88~102	88~104
折光指数n(75℃)	1.4410~1.4430	1.4398~1.4451	—
不皂化物w/%	—	52~55	—
酯值	—	72~79	70~80
酯-酸比	—	3.6~4.3	3.3~4.2
酰值	—	15.1	—

表 1-1-15　　蜂蜡的组成范围[51]

组分		组成 w/%
单酯 (w=49%)	棕榈酸蜂花醇酯	23
	棕榈酸虫漆醇酯	2
	蜡酸蜂花醇酯	12
	焦性没食子酸蜂花醇酯	12
羟基酯 (w=22%)	羟基棕榈酸蜡醇酯	8~9
	双酯	9~9.5
	酸酯	4~4.5
脂肪酸胆固醇酯		1
着色剂(主要为1~3个羟基黄酮)		0.3
ω-肉豆蔻内酯		0.6
游离脂肪醇		1~1.25
游离脂肪酸		10~14.5
饱和脂肪酸 (w=9.1%~10.9%)	木焦油酸	1.0~1.5
	蜡酸	3.3~4.4
	褐煤酸、蜂花酸	2.0
	叶虱酸	1.3~1.5
	焦性没食子酸	1.5
碳氢化合物 (w=10.5%~13.5%)	25烷烃	0.3
	27烷烃	0.3
	29烷烃	1~2
	31烷烃	8~9
	30烯烃	2.5
水和矿物质		1~2

微量组分多达300多种，其中包括具有某些方面独特性能的化合物，这使蜂蜡又成为引人注意的化妆品和药物制剂的理想原料。

蜂蜡的微量组分：类黄酮(Flavonoid)含量400～500mg/kg，类黄酮在浓度为10～100mg/kg时就可能有疗效作用。栎皮苷(Quercitrin)即3,3′,4′,5,7－五羟基黄酮，它能吸收会引起皮肤氧化的氧游离基，具有抗氧化性和抗菌消炎的活性。高良姜精(Galangin)即3,5,7－三羟基黄酮等对化妆常见微生物生长有抑制作用(如葡萄球菌、埃希氏杆菌、绿脓假单胞菌、黑曲霉菌和白色念珠菌等)。蜂蜡微量组分大都有较高的消光系数，粗蜂蜡在UVB范围内292nm处有吸收峰，可用于防晒制品。

用途　主要用于化妆品和医药膏霜及乳液制剂，此外，还应用于胭脂、眼影棒、睫毛膏、发蜡条和各种固融体油膏制品。

对皮肤的作用　蜂蜡无毒，对皮肤不会引起不良反应，不会引起急性(一次)刺激和过敏。已广泛用于医药油膏和皮肤病制剂。但亦有报道[29]，粗制蜂蜡对皮肤稍有刺激，可能是因为粗蜂蜡含有花粉、草香醛和肉桂酸等组分引起的。

3. 羊毛酯(Lanolin或Wool wax)[59～62]

羊毛脂是由洗涤粗羊毛洗液中回收的副产物，经提取加工而制得精炼羊毛脂，亦称羊毛蜡。它不含任何的三甘油酯，是羊的皮肤的皮脂腺分泌物。

物理和化学性质　纯羊毛脂是黄色半透明、油性的粘稠软膏状半固体。可溶于30：100的氯仿－三氯乙烷混合物，稍溶于四氯化碳、乙醚、石油醚和二甲苯。不溶于水，但如果与水混合，可逐渐吸收相当于其自身重量2倍的水分。天然羊毛脂的一般组成(以质量分数计)：游离甾醇0.8%～1.5%，游离三萜烯醇4.5%～5.5%，酯类48%～49%，游离脂肪酸3.5%，内酯和羟基酸6%～6.5%，矿物质(如K_2O)和碳氢化合物1%。碘值21～29.8。表1－1－16列出英国和欧洲药典不同等级无水羊毛脂的标准。我国药典中也列出了羊毛脂一般的标准[63]。

表 1-1-16　英国和欧洲药典无水羊毛脂的标准[60]

	超精炼	一级品	二级品
硫酸化后灰分w/%(最大值)	≤0.15	≤0.15	≤0.15
干燥后失重/%(105℃,1h)	≤0.5	≤0.5	≤0.5
石蜡烃含量w/%	≤1.0	≤1.0	≤1.0
吸水能力/%(最低值)	≥200	≥200	≥200
氯化物	符合B.P.	符合B.P.	符合B.P.
水可溶性酸/碱	符合B.P.	符合B.P.	符合B.P.
水可溶性氧化物	符合B.P.	符合B.P.	符合B.P.
酸　值	≤1.0	≤1.0	≤0.1
皂化值	90～105	90～105	90～105
过氧化值	≤20	≤20	≤20
熔点t/℃	38～44	38～44	38～44
颜色(Lovibond比色计，用1/4in比色池)			
黄色　(热)	5～8	9～13	14～20
红色　(热)	0.5～1.0	1.0～1.8	1.5～3.0
游离羊毛醇含量w/%	≤3.0	≤3.0	≤10.0

羊毛脂的组成随产地不同而略有变化，表1－1－17和表1－1－18列出两组羊毛脂的组成。

表 1-1-17　　羊毛脂的醇和酸的组成[59]

组　　分	组分数目	组成w/%
羊 毛 脂 的 醇 类 组 分		
脂肪醇	23	20.5
正构脂肪醇	7	4
异脂肪醇	5	6
反式异脂肪醇	6	7
正和异二醇	5	3.5
甾醇	5	29
胆甾醇		20
7－氧胆甾醇		5
胆甾烷－3,5,6－三醇		2
胆甾－7－烯－3－三醇		
胆甾－3,5－二烯－7－单醇		2
异胆甾醇	6	27
羊毛甾醇		10
二氢羊毛甾醇		10
羔甾醇		1
二氢羔甾醇		4
7,11－二氧羊毛甾－8－烯－3－醇		2
7－氧羊毛甾－8－烯－3－醇		
碳氢化合物		1
未证实的组分		22
总含量		～100

表 1-1-18　　羊毛脂的酸和不皂化物组成[59]

组　　分	组　成　w/%
羊 毛 脂 的 酸 类 组 分	
链烷酸	60
正构酸	8.8
异构酸	24.6
反式异构酸	26.6
α－羟(基)酸	30
α－羟基－正构酸	9.9
α－羟基－异构酸	11.5
α－羟基－反式异构酸	8.6

续表

组　　分	组 成 w/%	
ω-羟(基)酸		5
未测定组分		5
总含量		100
羊毛脂的不皂化物组分		
一元醇		9.5
正构醇	1.45	
异构醇	4.34	
反式异构醇	3.62	
α,β-二醇		6.5
可被尿素加成的二醇	1.5	
不可被尿素加成的二醇	5	
		31
羊毛甾醇和羊毛甾烯醇		44
碳氢化合物		0.3
未测定组分		8.7
总含量		100.0

像许多天然动植物产品一样，羊毛脂可能含有痕量的农药。在德国，限制羊毛脂和食品中农药量的法规已执行了很长时间，最高限量为10mg/kg，但把这规定用到化妆品用羊毛脂中还有争议。对羊毛脂中农药残留物的作用和限量有不同的看法[61,62]，从检测出的情况看，还没有产生什么危害性。近年来，一些国外厂家开始出售超纯度羊毛脂，表1－1－19列

表 1-1-19　　几种无水羊毛脂含各种农药的最高限量[60]

农 药 名 称	最高限量/mg·kg^{-1}	
	P80*	P95和P95RA
高丙体六六六(Lindane)	0.5	0.2
α和β六六六(HCH,α+β)	0.3	0.1
六氯苯 (H C B)	0.5	0.1
狄氏剂和艾氏剂(Dieldrin+Aldrin)	0.2	0.02
异狄氏剂(Endrin)	0.2	0.02
双对氯苯基三氯乙烷等总量(Tot.DDT etc.)	0.5	0.2
七氯化茚等总量(Tot.Heptachlor etc.)	0.2	—
硫丹等总量(Tot.Endosulfan)	1.0	0.1
四氯硝基苯(Tecnazene)	0.05	0.02
草肢(Mehoxychlor)	0.5	0.1
除线磷(Dichlorfenthion)	0.1	0.1
二嗪农(Diazinon)	0.5	0.05
烯虫磷(Propetamphos)	0.5	0.2
毒蜱总量(Chlorvinphos)	0.5	0.1
马拉硫酸(Malathion)	0.5	0.1
杀蜱(Tetrachlorvinphos)	0.5	0.1
乙基溴硫磷(Bromophos ethyl)	1.0	0.2
允许的最高限量	3.0	1.0

* P80，P95和P95RA是Westbrooks Lanolin Company产品

出几种这类羊毛脂的各种农药的最高限量。

从前，有一段时期，人们较普遍地认为羊毛脂和人类皮脂相似，但根据两者组成分析和比较，两者相似程度不是很大，表1－1－20列出它们的组成范围。羊毛脂的不饱和组分大部分是醇类，而皮脂是脂肪酸。游离甾醇和总甾醇含量以及熔点都有明显的差别。皮脂含角鲨烯质量分数约为5％，羊毛脂中未发现角鲨烯。皮脂含质量分数为25％的三甘油酯，而羊毛酯不含三甘油酯。皮脂约含质量分数为20％游离不饱和脂肪酸和质量分数为10％游离饱和脂肪酸，而羊毛脂游离脂肪酸质量分数小于1％。

表 1－1－20　　羊毛酯与人类皮脂比较

	羊毛脂	皮　脂
游离胆甾醇w/％	2	0.6～2.4
总不皂化物w/％	43～45	32～33
总胆甾醇w/％	12～13	2～5.5
熔点t/℃	36～42	35～36
酸　值	1	63～73
碘　值	18～36	61.5～62.5
碳氢化合物w/％	2	10～15

羊毛脂是优良的润肤剂，它与非极性的烃类如白矿油和凡士林不同，烃类润肤剂无固定的乳化能力，几乎不被角质层吸收，仅靠吸留作用润肤。羊毛脂易被皮肤吸收，不仅通过阻滞外表皮水分传递的损失起到润湿作用，而且，同时使这些水乳化，因此，使其作为保湿剂或缓冲剂。羊毛脂的乳化作用主要是其所含α、β二醇有很强的乳化能力，此外，胆甾醇酯类和高级醇有助乳化作用。

用途　羊毛脂是应用较广的一种化妆品原料，常用作W/O型乳化剂。主要用于各类护肤膏霜、药用油膏、防晒制品和护发制品，也用于唇膏类美容化妆品和香皂等。

对皮肤的作用　羊毛脂对皮肤没有不良作用。普通人对羊毛脂的过敏是极低的，大约为5～6人/百万人[62]；对于有皮肤过敏记录1048病人的斑贴试验有过敏反应占1.14％，120个健康人组无人有过敏反应。对眼睛刺激温和，急性经口毒性(鼠)LD_{50}＜16g/kg。过去有关羊毛脂过敏作用的报道是不够确切的，可能由于羊毛脂不够纯净，现在使用超级精练的羊毛脂是很安全的。羊毛脂中游离醇质量分数为低于3％，即使对患有湿疹或其他皮肤高过敏患者，其过敏反应也急剧下降。

第四节　矿物油脂、蜡

一般矿物油脂、蜡皆是非极性、沸点在300℃以上的高碳烃，以直链饱和烃为主要成分。它们来源丰富，易精制，是化妆品价廉物美的原料。对氧和热的稳定性高，不易腐败和酸败，油性也较高，尽管有些方面不如动植物油脂、蜡，但至今仍是化妆品工业重要的原料。

1. 液体石蜡(Paraffin oil或Mineral oil)

液体石蜡是炼油生产过程中沸点315～410℃范围的烃类的馏分。亦称白油或石蜡油。

物理和化学性质　无色、无臭、无味粘性液体，加热后稍有石油气味，对酸、热和光都很稳定。不溶于水、冷乙醇和甘油，溶于二硫化碳、乙醚、氯仿、苯和热乙醇。除蓖麻油外与大多数脂肪油均能混溶。樟脑、薄荷及麝香等均能溶于液体石蜡。表1－1－21列出我国化妆品用白油质量规格。

表 1-1-21　　化妆品用白油质量规格

项　目	质量指标								试验方法
级　号	优级品				一级品				
牌　号	10	15	26	36	10	15	26	36	
运动粘度v/mm²·s⁻¹(40℃)	7.6～12.4	12.5～17.5	24～28	32.5～39.5	7.6～12.4	12.5～17.5	24～28	32.5～39.5	GB265
闪点/℃(开口)	140	150	160	160	140	150	160	160	GB3536
稠环芳烃，紫外吸光度(260～350nm)≤	0.1				0.2				GB11081
酸碱性试验	中性								注
易碳化物	通过								GB7364
硫化物	通过								GB11084
重金属含量/mg·kg⁻¹≤	30								ZB E42008
砷w/mg·kg⁻¹≤	2								GB9928
固态石蜡	通过								GB11080
水分	无								GB 260
机械杂质	无								GB 511
外观	无色、无臭、无味、无荧光的透明的油状液体								目　测

注：取本品10mL加入中性乙醇，煮沸后静置，乙醇层对湿润的石蕊试纸应保持中性。可参考GB1791—84

相对密度(15°/4℃)0.831～0.883，流动点－15～－22.5℃，雾点4.5℃以下。

液体石蜡的组成：主要由正构烷烃组成，含有少量的异构烷烃、环烷烃和苯基烷烃等。表1－1－22列出液体石蜡的总烃典型组成。

用途　用于发油、发乳、发蜡条、发霜、冷霜、洗脸奶和婴儿护肤品等各种乳化制品的油相原料，也是固融体油膏的重要原料。

对皮肤的作用　它对皮肤没有不良作用，不会产生急性(一次)刺激和过敏。它对皮肤渗透性较其他动植物油脂差。

2. 凡士林(Vaselline或Petroleum jelly)

凡士林是石油残油脱蜡精制而成，其主要成分是石蜡烃和少量不饱和烃，成分随产地不同略有差异。

物理和化学性质　白色或淡黄色均匀膏状物，几乎无臭、无味。相对密度(60°/4℃)0.820～0.865，折光指数(60℃)1.460～1.474，熔点范围38～54℃。在阳光照射后略带荧光，白凡士林冷冻至0℃时仍能保持透明。不溶于水、甘油，难溶于乙醇，溶于苯、四氯化碳、

表 1-1-22　　液体石蜡的总烃典型组成[64]

烃　　类	碳原子范围	组成w/%	化合物数目
已鉴定的烃类:			
正构烷烃	C_{11}～C_{24}	96.400	14
异构烷烃			
2－和4－甲基烷烃	C_{15}～C_{28}	1.168	12
3－甲基烷烃		0.484	6
5－甲基烷烃		0.126	6
6－甲基烷烃	C_{17}～C_{30}	0.061	4
环烷烃			
1－环戊基烷烃	C_{16}～C_{29}	0.132	6
1－环己基烷烃		0.299	6
苯基烷烃			
2－苯基烷烃	C_{15}～C_{28}	0.047	6
总　计	C_{11}～C_{24}	98.717	60
未鉴定的烃类:			
异构烷烃	C_{11}～C_{14}, C_{21}～C_{24}	—	—
环烷烃	C_{10}～C_{13}, C_{20}～C_{23}	—	.
苯基烷烃	C_{21}～C_{24}	—	—
总　计	—	1.283	—

乙醚和各种油脂。表1－1－23列出我国化妆品用凡士林的技术规格。

表 1-1-23　　化妆品用凡士林规格

油状：本品是一种白色至微黄色软膏状物，几乎无臭无味，易溶于乙醚、石油醚、多种脂肪油、苯、二硫化碳、氯仿和松节油，难溶于乙醇，不溶于水

试　验　项　目	规　　格	备　　注
色泽	由用户定	
气味	同上	
紫外吸光度(290nm)	≤0.25	ZBE42010
酸碱性试验	中性	注1)
硫化物	通过	GB11084
重金属(Pb)含量/mg·kg^{-1}	≤30	ZBE42008
砷含量/mg·kg^{-1}	≤2	GB9928
灼烧残渣w/%	≤2	GB9927
锥入度(25℃,150g,0.1mm)	95～250	ZBE42009
闪点t/℃(开口)	190	GB3536
滴点t/℃	45～58	GB270
滴熔点t/℃	报告	GB8026
运动粘度ν/cm^2·s^{-1}(100℃)	18	GB265
有机杂质	无	注2)

注：1)取10g样品加热熔化，加10ml质量分数为95%热中性乙醇，经震荡混合后静置，分离后的乙醇用石蕊试纸试验，应呈中性

2) 取2g样品置于蒸发皿中，用暗电炉直接加热(注意均匀着火)，不应发生刺激性气味

技术规格参照1993年轻质标［1993］11号批准发布。医药凡士林为GB1790—86

凡士林的组成：烷烃$C_{16}H_{34}$～$C_{32}H_{66}$，少量不饱和烃。

用途　主要用作皮肤润滑剂和油溶性溶剂。它是较常用化妆品油类原料，用于各类膏霜和乳液及固融体油膏等。凡士林几乎能与所有的药物配伍而不会使药物发生变化，可用作软膏的基质而被广泛采用。

对皮肤的作用　凡士林在化学上和生理上均是惰性，不会引起急性(一次)刺激和过敏，它是很有用的润滑剂。它不易被皮肤吸收，一般与其他油类匹配使用。近年，也有文献[65,66]报道凡士林引起的过敏作用。

3. 石蜡(Paraffin wax)

石蜡是石油馏分油经冷冻脱蜡、脱油精制后制成，亦称硬蜡。

物理和化学性质　无色或白色，无臭、无味半透明蜡状固体。表面有油腻感。其断面呈结晶状。相对密度(84°/4℃)0.7526～0.7687，折光指数(84℃)1.4226～1.4315，沸点范围300～500℃。微溶于乙醇和丙酮，易溶于四氯化碳、三氯甲烷、乙醚、苯、石油醚，二硫化碳、各种油脂和液体石蜡。对氧和热稳定性高。

石蜡的组成：主要是C_{24}～C_{32}正构烷烃，还含有异构烷烃、环烷烃和少量芳烃。相对分子质量337～456。

表1-1-24列出我国化妆用精白蜡的技术规格。

表 1-1-24　　化妆品用精白蜡技术规格

性状：本品为无色或白色的略带透明的结晶块，有特殊气味或无味		
试验项目	规　格	备　注
色泽	由用户定	
气味	同上	
熔点t/℃	50～70	

注：可参考GB446—87

用途　用于发蜡、发乳。可与其他油脂混合制造各类护肤膏和乳液，也可供制备固融体油膏等制品。

对皮肤的作用　对皮肤没有不良作用，不会引起急性(一次)刺激和过敏。

4. 微晶蜡(Microcrystalline wax或Amorphous wax)[19]

微晶蜡是从提炼润滑油后的残留物中，经过脱蜡精制而得到的产物。也称无定形蜡。

物理和化学性质　黄色或棕黄色，无臭、无味、无定形固体蜡，纯微晶蜡为白色。不溶于冷乙醇(质量分数为95%)，稍溶无水乙醇，可溶于乙醚、四氯化碳、苯和二硫化碳等，与温热脂肪油可互溶。相对密度(15°/4℃)0.90～0.92，(99°/4℃)0.78～0.80，折光指数(99℃)1.435～1.445，粘度(99℃)75～85(赛波特，s)，闪点≥260℃，熔点65～90℃。

微晶蜡的组成：主要由C_{41}～C_{50}带长侧链的环烷烃和异构烷烃和少量的直链烷烃和烷基芳烃所组成。相对分子质量580～700。其含油量随不同等级为2%～12%。

微晶蜡的结晶结构和大小与石蜡不同，其韧性、柔软性和抗拉强度比石蜡高，熔点也较高，粘着性也好，但光泽和油性不如石蜡。与石蜡并用，可防止石蜡结晶变化和调节产品的熔点，它对油的亲合力强，可吸收较多油分，防止固融体渗油，保持产品稳定。

用途　它主要用于唇膏、棒状除臭剂和润滑剂，与其他蜡类配合用于膏霜和乳液类产品。

对皮肤的作用　不含芳香烃的微晶蜡对皮肤无不良作用。与石蜡和凡士林相同。

5. 地蜡(Ozocerite wax)[18]

地蜡是临近石油沉积物的地区，在中新世地质年代时所形成的沥青状的物质，产于俄罗斯、伊朗、美国犹他州和德克萨斯州。

物理和化学性质　白色、黄色至深棕色硬的无定形蜡状固体。纯地蜡相对密度(90°/4℃)0.7872，折光指数(90℃)1.4388，碘值3，酸值、皂化值、酯值和羟值均为0，熔点73～74℃，冻凝点70～71℃，闪点273℃。可溶于苯、乙醚和三氯乙烯。

地蜡的组成：相对分子质量高的固态饱和及不饱和的碳氢化合物，还含有一些液态碳氢化合物和其他成分。

地蜡是有较好展性的无定型蜡，它有很强吸收油、脂和某些溶剂的能力，使其制品不会渗油。它不如石蜡滑润，并略带粘性。纯的地蜡称为Ceresin，现在市售Ceresin一般是石蜡和地蜡的混合物，含质量分数为50%～80%的石蜡。

用途　精制地蜡用于乳化制品，稳定性好。一般地蜡用于制固融体软膏制品。

对皮肤的作用　它对皮肤没有不良作用，不会引起急性(一次)刺激和过敏。

6. 褐煤蜡(Montan wax或Lignite wax)[19]

褐煤蜡也称蒙旦蜡，它是采用适当溶剂和溶剂混合物从某些类型褐煤中提取出来。某些褐煤含蜡质量分数为8%～10%。主产于德国和美国。

物理和化学性质　白色或淡褐色的蜡状固体，质硬，断面有贝壳状纹理。可溶于苯、四氯化碳、氯仿、二氯乙烯、异丙醚、萘、甲苯、松节油、二甲苯、三氯乙烷和四氢化萘等。相对密度(15°/4℃)约1.02～1.03，碘值约14，皂化值97～117，酸值46～56，酯值约67，粘度(90°C)52mPa·s，熔点82～86℃，平均相对分子质量825。

褐煤蜡的组成(以质量分数计)：蜡酸和蜡酸酯50%～60%，酮类14%～20%，树脂14%～20%。所含脂肪酸和醇主要为：蜡酸、蜂花酸、二十六(烷)酸和它们的相应醇类。表1－1－25列出两种褐煤蜡的酸和醇的组成。它可与植物蜡、碳氢化合物和树脂匹配。

表 1-1-25　　褐煤蜡的组成[19]

链长 (C原子数)	德国褐煤蜡组成w/%		美国褐煤蜡组成w/%	
	酸	醇	酸	醇
22	1.8	—	—	—
22：1	2.2	0.3	7.3	18.5
23	1.6	—	—	—
24	6.2	4.9	13.3	12.3
25	3.1	0.5	—	—
26	13.7	13.3	10.8	34.8
27	4.7	1.0	—	—
28	21.3	22.9	42.7	34.4
29	5.7	2.3	—	—
30	23.5	28.8	25.9	—
31	3.4	1.8	—	—
32	9.1	17.7	—	—
32：1	3.7	6.5	—	—

用途　它主要应用于唇膏、发蜡条和固融体油膏制品。它的熔点较高，与各类蜡匹配良好，它与石蜡复配物的熔点为54～87℃，常用于锭状化妆品。

对皮肤的作用　未见有引起皮肤不良反应的报道[29]。

第五节　合成油脂、蜡

合成油脂、蜡一般是从各种油脂或原料经加工合成的改性油脂和蜡，不仅组成与原料油脂相似，保持其优点，而且，通过改性赋予其新的特性。合成油脂、蜡组成稳定，功能突出，已广泛地应用于各类化妆品。

一、羊毛脂衍生物[67,68]

精制羊毛脂经分馏、氢化、乙酰化、乙氧基化、烷氧基化、色谱分离和分子蒸馏等加工方法，可产生一系列羊毛脂衍生物。Westbrook公司、Croda公司和Amerchol公司等都出售近40种羊毛脂和羊毛脂衍生物。近年，我国市售羊毛脂也近10种。羊毛脂及其衍生物的关系如图1－1－1所示。

1. 羊毛醇(Lanolin alcohol)[67,68]

羊毛醇取自无水羊毛脂不皂化物，经纯化、分子蒸馏等方法，制得各种不同等级精制羊毛醇。

物理和化学性质　淡黄色至浅棕色蜡状固体，略有特征气味。不溶于水，稍溶于无水乙醇、矿物油和肉豆蔻酸异丙酯，可溶于蓖麻油和油醇。皂化值<12.0，酸值<2.0，羟值120～180，过氧化值<15.0，干燥失重<0.5%，总灰分质量分数为<0.1%，熔点>58℃，胆甾醇含量质量分数为≥30.0%。平均相对分子质量约370。

表1－1－26列出羊毛醇基本组成。

表 1-1-26　　羊毛醇基本组成

组　　分	组成w/%
正构和支链的脂肪醇(C_{18}～C_{36})	18
二元醇	4～5
甾醇：胆甾醇($C_{27}H_{46}O$)	25
二羟胆甾醇，胆甾烷醇($C_{27}H_{48}O$)	2.5～5
三萜烯醇：羊毛甾醇($C_{30}H_{50}O$)	10
二羟羊毛甾醇($C_{30}H_{52}O$)	10
羊毛甾三烯醇($C_{30}H_{48}O$)	1
二羟羊毛甾三烯醇($C_{30}H_{50}O$)	4
未测定组分	20

羊毛醇是一种很有效的W/O型非离子型的乳化剂，其质量分数为2%～3%用量就很有效。一般羊毛醇产品中添加150mg/kg抗氧化剂BHT，在正常条件下，可保存两年不变质。

用途　羊毛醇已代替羊毛脂广泛用于各类化妆品。它具有颜色浅、气味低、不粘等优点，具有良好润滑作用和有效乳化能力。可用于婴儿制品、干性皮肤护肤品和各类膏霜

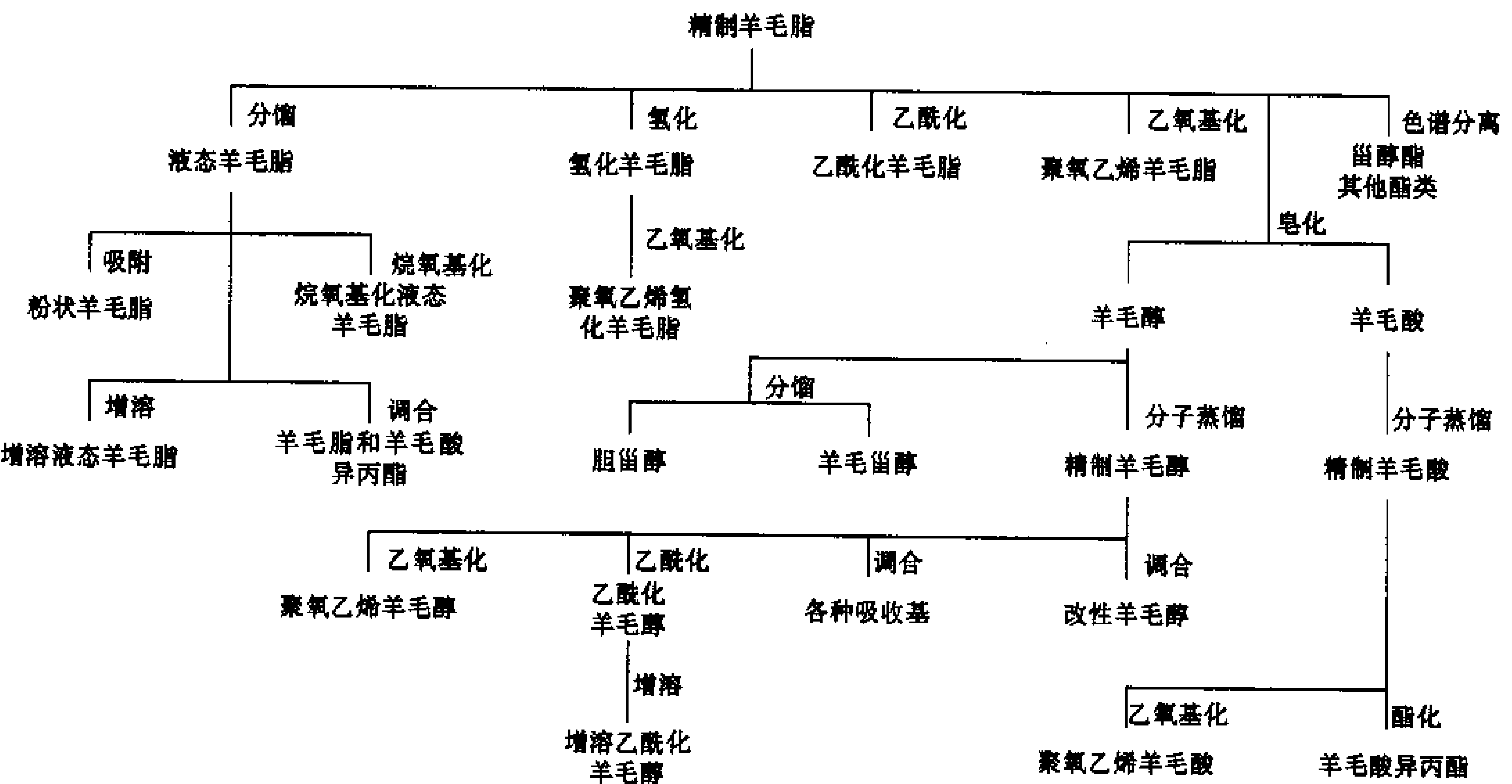


图 1-1-1 羊毛脂及其衍生物关系图

及乳液。不少国外公司生产各种吸收基体，主要是羊毛醇、羊毛脂、十六醇、蜂蜡和矿物油等混合物，这类基体已在化妆品和药物中广泛应用。

对皮肤的作用　对皮肤渗透性好，没有不良作用，但在个别情况下，有过敏反应的报道。它也列为可能引起粉刺的油脂，用量适当和匹配合理不会有不良作用。药用级羊毛醇急性经口毒性(鼠)LD_{50}＞16g/kg。

2. 羊毛脂肪酸(Natural lanolin fatty acid)[67,68]

羊毛脂肪酸是天然羊毛蜡脂水解后，经分离、纯化后的复杂的脂肪酸混合物。

物理和化学性质　淡黄至浅棕色膏状油脂，有特征气味。不溶于水，稍溶于丙酮、无水乙醇、异丙醇、矿物油和肉豆蔻酸异丙酯等。精制羊毛脂肪酸皂化值170～190，酸值138～152，羟值24～46，灰分质量分数≤0.1%，水分质量分数≤0.25%，滴点50～60℃。其钠皂水溶性稍差，钾皂和三乙醇胺皂溶解度较好，但都具有O/W型的乳化作用。

羊毛脂肪酸的组成(以质量分数计)：直链脂肪酸40%，支链脂肪酸20%，羟基脂肪酸40%，大多数为C_7～C_{40}的饱和酸。它很容易熔化，能与其他脂肪油、油脂和蜡复配。它不能长时间保持在高温熔融状态，由于在高温下内酯生成，导致酸值降低。应贮存在密封容器内，防止受热。

用途　它较少直接使用。用三乙醇胺中和后，产生皂基，制备O/W膏霜，对皮肤有良好滋润作用，特别适用于剃须膏。

对皮肤的作用　过去的20年间，未见有关于羊毛脂肪酸对皮肤有不良作用的报道。一般认为它是无毒和安全的。质量分数为100%浓度的羊毛脂肪酸涂于皮肤，某些情况下，可能会引起刺激反应，一般使用条件下不会有刺激反应。

3. 羊毛油(Liguid fraction of anhydrous lanolin)[67]

羊毛油是无水羊毛脂经低温分级结晶，将室温下为固体的酯类分离而制得的产物。

物理和化学性质　淡黄色略带特征气味的粘稠油状液体。不溶于水，可溶于丙酮、异丙醇、矿物油和肉豆蔻酸异丙酯，稍溶于无水乙醇。皂化值85～105，酸值≤2.0，灰分质量分数为≤0.15%，水分质量分数为≤0.5%，浊点≥32.2℃，流动点15.6℃。

羊毛油的组成：它是由甾醇、三萜醇和脂肪醇类与混合天然脂肪酸生成的酯类的混合物。平均相对分子质量约为360。性质与羊毛脂相似，润滑作用和W/O乳化作用很强，本身为液体，很易与其他油类混合，不易析出，易被皮肤吸收，添加入各类化妆品中，可调节其粘度、浊点和流动性。

用途　它用于无水油膏、乳液、卸妆油、浴油和发油等，能保持制品流动性或透明。在油类制品O/W型和W/O型乳液中是很好的润肤剂。用于干性皮肤油膏、日霜、运动保健油膏和护发素等。在W/O型乳液中代替部分的矿物油，可提高乳液稳定性。

对皮肤的作用　它安全和无毒，不刺激眼睛，急性经口毒性LD_{50}(鼠)＞16g/kg。

4. 纯羊毛蜡(The de－oiled, Solidfraction of anhydrous lanolin)

纯羊毛蜡是精制天然羊毛脂低温分级结晶后分离出来的，在常温下呈固态的产物。

物理和化学性质　淡黄色略带特征气味的软油脂。不溶于水，部分溶于丙酮、无水乙醇、异丙醇、矿物油和肉豆蔻酸异丙酯等。碘值18～32，皂化值96～114，酸值≤1.0，碳氢化合物质量分数为≤1.0%，灰分(硫酸化)质量分数为≤0.15%，干燥失重≤0.5%，熔点

38～45℃。

纯羊毛蜡的组成：它是由直链脂肪酸、支链脂肪酸和羟基脂肪酸与脂肪醇、甾醇和三萜烯醇组成的混合酯。与一般羊毛脂相似，制得W/O型乳液有较好的高温稳定性，很容易被人体皮肤吸收，有很好的润肤作用。热稳定性好，在熔点附近温度下加热4周，无明显变化。高温(80℃以上)长时间加热会发生氧化。一般添加150mg/kg的抗氧化剂BHT，可保存两年。

用途　用于乳化制品，如膏霜和油膏等，具有较好的高温稳定性，适于热带气候使用。乳液制品较白，制成发乳有一些定型作用。它属非离子型，能容忍较高浓度的水溶性电解质。在较宽pH范围内，它是较好的保湿剂。

对皮肤的作用　它与羊毛脂相似，符合大多数国家药典的要求，无毒，对皮肤没有不良作用。使用质量分数为100％纯羊毛蜡对正常人群进行3周斑贴试验，未见引起刺激和过敏。经口毒性(鼠)LD_{50}＞16g/kg。

5. 乙酰化羊毛脂(Acetylated lanolin)[67]

乙酰化羊毛脂是无水羊毛脂乙酰化后，经精制而得的产物。

物理和化学性质　黄色略带特征气味的软油脂。不溶于水，稍溶于丙酮、无水乙醇和异丙醇，溶于矿物油，易溶于肉豆蔻酸异丙酯。碘值23～40，皂化值100～120，酸值≤3.0，羟值≤8，灰分质量分数为≤0.15％，水分质量分数为≤0.5％，滴点33～39℃。

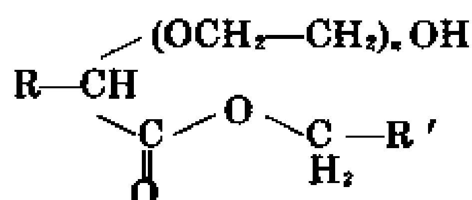
乙酰化羊毛脂的组成：除自由羟基被乙酰化外，其余组成与羊毛脂相近。乙酰化羊毛脂特点是亲油性强、油溶性好，特别易溶于矿物油，其溶液在贮存时不易析晶。它本身无乳化能力，但容易被W/O和O/W型乳化剂乳化形成稳定的乳液。它是优良的皮肤润滑剂。

用途　用于膏霜和乳液可增加润滑性，无气味，不粘，但加人量大时，有"蜡"感。可用于婴儿润肤油、防晒油和浴油。添加乙氧基羊毛醇增溶可用于香波，它也是香皂的过脂剂。它与质量分数为5％鲸蜡醇混合，具有乳化能力，用于W/O乳液。它能赋予皮肤和头发光泽。

对皮肤的作用　它与羊毛脂相似，它是低毒、安全的油脂原料，极少引起过敏。在超过15年安全使用的历史中，未见有对皮肤不良反应的报道。

6. 聚氧乙烯羊毛脂(Ethoxylated anhydrous lanolin)[67,68]

羊毛脂的极性基团(如羟基)与环氧乙烷加成反应，可加成5～100mol环氧乙烷，羊毛脂的游离酸和醇也可同时起加成反应，当聚氧乙烯链增长时，水溶性和表面活性增加，醇溶性也增加，但仍保存其润肤性能。简化结构式如下：



n=5、10、20、30、75、100等

R＝正构烷基，异烷基，α－羟基正烷基，α－羟基异烷基等

R′＝脂肪基、甾基、胆甾基等

环氧乙烷(Ethylene Oxide)用EO表示，也有用PEG表示(Polyethylene Glycol)，5EO羊毛脂或PEG5羊毛脂表示平均每分子含有5个环氧乙烷的羊毛脂。

物理和化学性质　PEG30～PEG100羊毛脂是淡黄色软蜡状至硬蜡状固体。溶于水、

质量分数为40%的乙醇和无水乙醇，部分溶于质量分数为80%的乙醇，稍溶于矿物油和肉豆蔻酸异丙酯。水溶液和含乙醇质量分数为40%以下的溶液是澄清透明的。溶液呈非离子性，可与溶有质量分数为10%电解质的水溶液匹配。氧化剂和还原剂对它影响很少，在pH＝2～10范围内性能稳定。表1－1－27列出Westbrook公司三种聚氧乙烯羊毛脂的技术规格。

表 1-1-27　Westbrook公司三种聚氧乙烯羊毛脂的技术规格

指标项目	技术指标		
	Aqualose L30 * PEG－30羊毛脂	Aqualose L75 PEG－75羊毛脂	Aqualose L100 PEG－100羊毛脂
外观	淡黄色软蜡状略带特征气味的固体	淡黄色蜡状略带特征气味的固体	淡黄色硬蜡状略带特征气味的固体
灰分w/%	≤0.25	≤0.25	≤0.25
水分w/%	≤0.5	≤0.5	≤0.5
酸值/mgKOH·g^{-1}	≤5.0	≤5.0	≤5.0
皂化值/mgKOH·g^{-1}	24～40	10～26	8～22
流动点t/℃	40～48	45～52	46～54
水溶液浊点t/℃	68～75	75～83	76～84
pH值(w=5%水溶液)	3.5～7.0	3.5～7.0	3.5～8.0
亲水－亲油平衡值(HLB)	约13	—	约17.3
颜色　黄(热)	13～18	8～12	8～12
红(热)	1.3～2.0	1.0～1.8	0.8～1.4
(Lovibond色调计，1/4in池)			
国内、外公司相近产品的型号	Solans 30(croda) Laneto 30(RITA) Lanalox 30(Maybrook) 羊毛脂2501(大连)	Solulan 75 (Amerchol) Lanalox 75 (Maybrook) 羊毛脂75(大连)	Solans 100(Croda) Laneto 100(RITA)

* Westbrook公司产品

用途　它们是非离子表面活性剂，用作乳化剂(O/W)、润湿剂、增溶剂、悬浮剂和水溶性滋润剂。广泛用于各类护肤和护发制品中。

对皮肤的作用　它无毒安全，对皮肤没有不良作用。急性经口毒性也很低。

7. 聚氧乙烯－聚氧丙烯羊毛油(Ethoxy－propoxylated lanolin oil, PPG－40－PEG－60 Lanolin oil)[67,68]

羊毛油的极性基团与环氧乙烷和环氧丙烷加成反应，每个分子含40个环氧丙烷和60个环氧乙烷单元。平均相对分子质量约为5390。

物理和化学性质　琥珀色略带特征气味粘稠液体。溶于水、无水乙醇、质量分数为80%的乙醇和质量分数为40%的乙醇等，不溶于矿物油和肉豆蔻酸异丙酯。碘值<10，皂化值5～20，酸值<4.0，水分质量分数<0.5%，灰分质量分数<0.25%，水溶液浊点32～40℃，质量分数为5%的水溶液pH值3.5～8.0。聚氧乙烯－聚氧丙烯羊毛油与通常聚氧乙烯羊毛脂不同，它常温下为液体，完全溶于乙醇的水溶液，含醇质量分数达90%溶液

呈雾状。它是O/W型乳化剂，并有增溶及温和的清洁皮肤的作用。其溶液呈非离子性，易与各类化妆品原料匹配。

用途　主要用于剃须前用和剃须后用乳液的润滑和润湿剂，洗面奶中用作温和皮肤清洁剂，浴油中用作乳化剂和润滑剂，可自发悬浮于水中呈奶白色乳液。也用作香波的调理剂，含醇喷发胶的增塑剂。因它在常温下为液体，乳化温度可降低，适于制备含有营养成分和活性物的膏霜和乳液。

对皮肤的作用　它对皮肤无不良作用，无毒安全，经口毒性也极低。

市售商品　Fuilan AWS(Croda),Laneto AWS (RITA), Aqualose LL100 (Westbrook)。此外，PPG－12－PEG50羊毛脂(Lanexol AWS,Croda)性质也相似。

8. 氢化羊毛脂(Hydrogenated lanolin)[68]

羊毛脂经氢化或钠还原等方法，制得氢化羊毛脂。

物理和化学性质　白色至淡黄色糊状半固体。不溶于水，稍溶于无水乙醇，溶于丙酮、苯等有机溶剂，在矿物油中的溶解度比一般羊毛脂大。乳化能力和一般羊毛脂相近。碘值≤20，皂化值≤6，非皂化成分质量分数为94%～98%，游离脂肪酸质量分数为≤0.5%，水分质量分数为≤0.1%，灰分质量分数为0.05%，熔点48～54℃。氢化羊毛脂稳定性高、色浅、气味低，不粘，吸水性良好。

用途　代替天然羊毛脂用于要求色淡、味淡、耐氧化酸败的各类化妆品。它和皮肤制剂中水杨酸、苯酚、类固醇和其他药物都可匹配。一般也用于唇膏、发胶、指甲油、晚霜、雪花膏和剃须膏等中。

对皮肤的作用　与其他羊毛脂类相近。

市售商品　Supersat(Westbrook),Satulan(Croda),Lipolan (Lipo)。

9. 聚氧乙烯氢化羊毛脂(PEG Hydrogenated lanolin)[67,68]

氢化羊毛脂与环氧乙烷加成反应，制得PEG－5,PEG－10,PEG－20,PEG－24,PEG－30和PEG－70氢化羊毛脂。

物理和化学性质　乳白色至淡黄色略带轻微气味蜡状固体。溶于水和丙酮，稍溶于矿物油和肉豆蔻酸异丙酯。表1－1－28列出三种聚氧乙烯氢化羊毛脂的技术规格。

表 1-1-28　三种聚氧乙烯氢化羊毛脂技术规格

指标项目	技术指标		
	Supersat AWS－3* PEG－30聚氧乙烯氢化羊毛脂	Supersat AWS－4 PEG－20聚氧乙烯氢化羊毛脂	Supersat AWS－6 PEG－5聚氧乙烯氢化羊毛脂
环氧乙环数n/mol	30	20	5
气味	淡	淡	淡
水分w/% ≤	1	1	1
碘值 ≤	10	10	10
羟值	24～34	37～47	74～84
皂化值 ≤	5	5	5
w=10%水溶液pH值	3.5～5.5	3.5～5.5	3.5～5.5
游离脂肪酸(按油酸计)w/%	≤1	≤1	≤1
灰分w/% ≤	0.05	0.05	0.05
亲水－亲油平衡值(HLB)	—	约14.3	7.7

* RITA公司产品

聚氧乙烯氢化羊毛脂稳定性高，不易氧化酸败，色浅，气味低，不粘，吸水性好，溶于水。在氧化还原剂和高浓度电解质中以及在很宽的pH值范围内均稳定。它是很好O/W型乳化剂，粉剂的分散悬浮剂。

用途　由于它的抗氧化稳定性高，很适用于烫发剂，双氧水油膏，抗汗剂中作乳化剂。也能用于医药用品，它对各种活性成分，如杀菌剂、水杨酸、苯酚、类固醇、焦油染料等，都有很好的相容性。它也保存了天然羊毛脂的许多特性，作为润滑剂和过脂剂用于唇膏、护发素和各种膏霜及乳液制品，特别是要求气味淡、色泽佳的制品。

市售商品　Supersat AWS(RITA),Satexlan(Croda)，聚氧乙烯氢化羊毛脂(北京日用化学研究所)。

10. 聚氧乙烯羊毛醇醚(Ethoxylated lanolin alcohols或Laneth)[27,28]

羊毛醇与环氧乙烷加成反应，制得PEG－5,PEG－10,PEG－15,PEG－16,PEG－20,PEG－25,PEG－40,PEG－50和PEG－75羊毛醇。

物理和化学性质　黄色略带特征气味软蜡。溶于水、无水乙醇和质量分数为40％的乙醇，部分溶于质量分数为80％的乙醇，稍溶于矿物油和肉豆蔻酸异丙酯。皂化值6～18，酸值≤6.0,灰分质量分数为≤0.25％，水分质量分数为≤0.5％，流动点41～49℃(PEG－20),水溶液浊点74～82℃(PEG－20),质量分数为5％水溶液pH值3.5～7.0。表1－1－29列出5种聚氧乙烯羊毛醇醚的HLB值和熔点范围。

表 1-1-29　　5种聚氧乙烯羊毛醇醚的HLB值和熔点范围

名　称	商　品　名	HLB值	熔点t/℃
PEG－5羊毛醇醚	Polychol 5*	7.5	35～48
PEG－10羊毛醇醚	Polychol 10	10.7	35～43
PEG－15羊毛醇醚	Polychol 15	12.7	38～46
PEG－20羊毛醇醚	Polychol 20	14	42～50
PEG－40羊毛醇醚	Polychol 40	16.4	43～53

* 为Croda公司产品

聚氧乙烯羊毛醇有加溶作用和形成凝胶性质。它是优良、温和的乳化剂，并且，是比聚氧乙烯脂肪醇醚更有效的增稠剂，两者结合复配，根据HLB值不同，可用作W/O型和O/W型乳化剂，制得的乳液对酸、碱均稳定。

用途　用作胆固醇、维生素、羊毛脂衍生物、香精和其他油溶性添加物的加溶剂，用于香波、水和水－醇乳液。与其他羊毛脂衍生物复配成无水油性啫喱膏，其用作温和的皮肤清洁剂和卸妆油膏。

对皮肤的作用　它对皮肤没有不良作用，不会引起急性(一次)刺激和过敏。

市售商品　Aqualose W(Westbrook),Polychol (Croda), Ethoxyol－16(Emery PCPG)。

11. 羊毛酸异丙酯(Isopropyl lanolate)[67,68]

羊毛酸异丙酯是精炼羊毛脂水解后分离出的羊毛脂混合脂肪酸，然后，再用异丙醇重新酯化，分离得各种等级的羊毛酸异丙酯。

物理和化学性质　表1－1－30列出各种等级羊毛酸异丙酯的一些物理和化学性质。

表 1-1-30　　Westbrook公司各种等级羊毛酸异丙酯的物理性质

项　目		性质和技术指标			
		Lanesta P * 精制羊毛酸异丙酯	Lanesta S 固态羊毛酸异丙酯	Lanesta L 液态羊毛酸异丙酯	Lanesta SA-30 分子蒸馏羊毛酸异丙酯
外　观		黄至棕色略带特征气味软固体	淡黄色略带特征气味软固体	淡黄色略带特征气味流动液体	淡黄色略带特征气味软固体
溶解度	水	不溶	不溶	不溶	不溶
	丙酮	部分溶解	部分溶解	溶解	部分溶解
	无水乙醇	部分溶解	部分溶解	溶解	部分溶解
	无水异丙醇	部分溶解	部分溶解	溶解	部分溶解
	矿油	易溶	—	溶解	易溶
	肉豆蔻酸异丙酯	溶解	—	溶解	溶解
灰分 w/%	<	0.15	0.1	0.1	0.15
水分 w/%	<	0.2	0.2	0.2	0.5
酸值/mgKOH·g⁻¹	<	4.0	5.0	7.0	18
皂化值/mgKOH·g⁻¹		125～155	115～145	160～190	140～160
碘值(1g)/%		6～20	6～20	—	—
羟值/mgKOH·g⁻¹		—		—	48～68
熔点 t/℃		28～38	30～39	—	—
流动点 t/℃		—	—	<10	30～40
颜色(Lovibond 色调计,6.4mm池)	黄(热)	24～36	10～18	4～12	8～15
	红(热)	3.0～4.0	1.0～2.5	0.4～1.5	0.8～2.0

* Westbrook公司产品

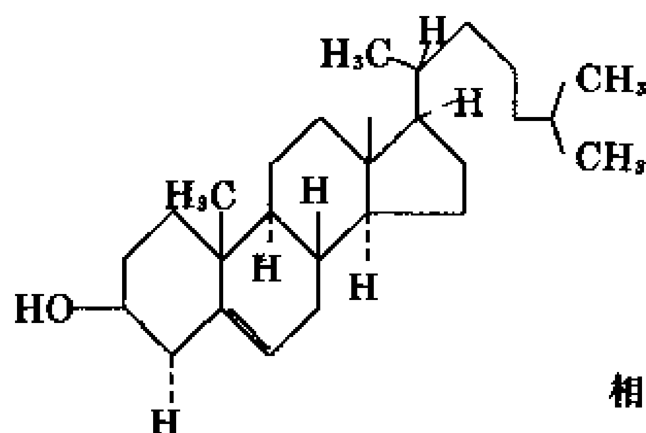
羊毛酸异丙酯在某些方面优于羊毛脂，润滑作用与羊毛脂相同，皮肤温度就能使其熔化，很容易在皮肤上分散，很快地被皮肤吸收，可作为药物的载体，促进皮肤对活性成分的吸收，特别是液态羊毛酸异丙酯，皮肤完全吸收所用的时间不到2s。用后不感到粘和油腻，赋有光泽，使皮肤平滑。易与其他化妆品组分匹配。

用途　用于膏霜和乳液减少矿物油油腻感。它也是唇膏理想的润滑剂和光亮剂。用于皮肤药物可促进药物和活性成分的吸收。此外，还用作香皂的过脂剂和润滑剂。

对皮肤的作用　敷贴试验表明：正常健康人群中，它不会引起急性(一次)刺激和过敏。口服毒性也很低。

12. 胆甾醇(Cholestrol)[27,28,69]

结构式



相对分子质量　386.67

胆甾醇俗名胆固醇，以游离态或脂肪酸酯形式存在于所有动物的组织中，特别是大脑和神经组织、肾上腺和蛋黄中含量最丰富。大量由羊毛脂制取，天然羊毛脂胆甾醇含量质量分数可高达30％。

物理和化学性质　白色或淡黄色几乎无气味的，带珠光的叶片状或粒状的结晶。不溶于水，1g胆甾醇可慢慢地溶于100ml质量分数为95％的乙醇和50ml无水乙醇，溶于丙酮、热乙醇、氯仿、二噁烷、乙醚、己烷和植物油等。相对密度(20°/4℃)1.067，碘值68.3，酰值135.5，旋光度$[\alpha]^{20/D}-31.5$(乙醚溶液)，$[\alpha]^{20/D}-39.5$(氯仿溶液)，熔点147～149℃。它是有效的W/O型乳化剂，也用作O/W型助乳化剂和稳定剂。

用途　主要添加入营养霜和药用油膏及乳液中，增加其稳定性和吸水能力。一般与脂肪醇及羊毛脂衍生物复配，其效果比单独使用胆甾醇还好。

对皮肤的作用　不会引起急性(一次)刺激和过敏作用。对干性和粗糙皮肤是优良的润滑剂。

市售商品　Cholesterol (RITA), Cholesterol NF(Croda), Cholestrol USP和BP(Croda)。

13. 羊毛脂吸收基(Lanolin absorption bases)[67,68]

羊毛脂吸收基是以羊毛脂、羊毛醇、矿油和凡士林等为基质复配而成的混合物，为了改进其吸水能力和膏体的稳定性，通常，也加入一些W/O型的乳化剂，如十六醇、胆甾醇、失水山梨醇倍半油酸酯、硬脂酸单甘酯和油酸单甘酯等。这类吸收基有较好吸水能力和乳化性能，有时，也称为可乳化的油膏基。它们一般为无水物质，吸收相当量的水后仍然保持膏体般的稠度。加水后产生W/O型的膏霜或乳液。这类吸收基使用方便，性能良好，已被广泛应用，国外不少生产厂家都出售其专利的吸收基。例如医药中常用亲水性凡士林吸收基组成(以质量分数计)[69]：胆甾醇3％，硬脂醇3％，白蜡8％，白凡士林86％；市售羊毛脂类吸收基的大致组成(以质量分数计)：羊毛醇10％，羊毛脂35％，矿油30～35％，凡士林20％，有些还含有少量胆甾醇、失水山梨醇倍半油酸酯和油酸单甘酯等。表1－1－31列出国外市售的一些含羊毛脂及其衍生物的吸收基的组分、性质和用途。

表 1-1-31　国外市售的一些含羊毛脂及其衍生物的吸收基的组分、性质和用途

组　分	商品名称	性　质	技术指标		用　途
羊毛醇 白矿油	Argobase 125 (Westbrook); Amerchol L－99 Amerchol L－101 (Amerchol); Croda Liquid Base (Croda)	淡黄色略带特征气味的油状液体，不溶于水，部分溶于质量分数为40％的乙醇和无水乙醇，溶于无水异丙醇、矿物油和肉豆蔻酸异丙酯。有较强润滑和润湿能力，非离子型乳化剂，制得的乳液能容忍较大pH值变化和较高浓度的电解质	灰分w/％	＜　0.1	浴油、婴儿护肤油、防晒油和润发油，也用于O/W型和W/O型皮肤清洁剂、润肤霜和含颜料美容化妆品
			水分w/％	＜　0.2	
			酸值	＜　1.0	
			皂化值	＜　2.0	
			碘值(2.5g)/％	＜　12.0	
			羟值	9～16	
			相对密度d(25°/25℃)	0.840～0.870	
			折光指数n(25℃)	1.460～1.476	
			颜色 (Lovibond 25.4mm池)　黄	2～8	
			红	0.2～1.2	

续表

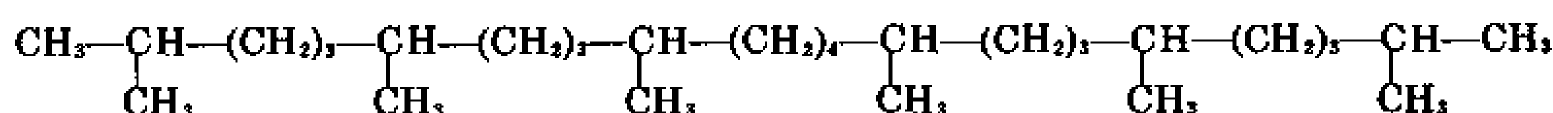
组　分	商品名称	性　　质	技　术　指　标	用　　途
羊毛醇 凡士林	Forlan 200 (R.I.T.A); Amerchol CAB (Amerchol); Croda Base 2815, Croda Base PD－2 (Croda)	淡黄色略带特征气味的软蜡状固体。不溶于水，部分溶于乙醇，溶于矿物油等。它可形成稳定的W/O和O/W型乳液	灰分w/%　< 0.2 水分w/%　< 0.2 皂化值　< 1.0 酸值　< 1.0 熔点范围t/℃　40～46	对皮肤有润滑和滋润作用，用于各类膏霜和乳液，也用于皮肤外用药膏，作为活性物载体
羊毛醇 白矿油 凡士林 白　蜡	Argobase EU (Westbrook)	淡黄色几乎没有气味软蜡状固体。不溶于水，部分溶于丙酮、无水乙醇、无水异丙醇，易溶于矿物油和肉豆蔻酸异丙酯	酸值　<0.25 灰分w/%　<0.1 水分w/%　<0.1 流动点t/℃　39～45 熔点t/℃　约42	较适用于简单油膏和W/O型膏霜，乳液能容忍较大pH值变化和电解质的存在，疗效活性物可根据其溶解度特性溶于水相或油相，也可悬浮分散
羊毛醇 胆甾醇 白矿油 凡士林 白　蜡	Argobase EUC2 (Westbrook)	奶白至浅黄色略带特征气味的软蜡状固体，略有油腻感。活性物含量质量分数为12.5%。不溶于水，部分溶于丙酮，稍溶于无水乙醇和异丙醇，易溶于矿物油和肉豆蔻酸异丙酯。添加微晶石蜡可使制得的乳液增加稳定性	气味　几乎无气味 灰分w/%　<1.0 水分w/%　<0.5 酸值　<2.0 皂化值　<2.0 熔点t/℃　约35	用于W/O型膏霜和油膏，用量较少时也可作为HLB值调节剂和O/W型乳液稳定剂
羊毛脂 羊毛醇 凡士林	Forlan(R.I.T.A); Amerchol C, Amerchol H－9 (Amerchol); Croda base 54, Croda Solide Base (Croda)	淡黄色略带特征气味的软膏状物料。胆甾醇含量较高，亦称胆甾醇吸收基。制造W/O型膏霜和乳液对干性皮肤很有效。制剂有时略带珠光	游离脂肪酸w/%　<0.30 水分w/%　少许 灰分w/%　<0.2 熔点t/℃　40～44	用于W/O膏霜和乳液，按摩乳液和药用油膏等
羊毛脂 羊毛醇 脂肪醇 蜂蜡 白矿油 凡士林 白蜡	Argobase L_1 (Westbrook)	淡黄色几乎无气味的粘稠状液体。不溶于水，部分溶于质量分数为40%的乙醇、无水乙醇和异丙醇，矿物油和肉豆蔻酸异丙酯。它是有效W/O型乳化剂和优良润滑剂。活性物质量分数为25%	灰分w/%　<0.15 水分w/%　<0.50 酸值　<2.0 皂化值　14～32 碘值　<12 颜色　黄(热)　2～6 (Lovibond 6.4mm池) 红(热) 0.2～1.0 熔点t/℃　约10	主要用于略带油感的W/O型膏霜和乳液，如发霜防潮美容霜，干性皮肤用日霜和婴儿护肤霜，O/W乳液稳定剂和香皂过脂剂(约用质量分数为2%)

续表

组　分	商品名称	性　质	技 术 指 标	用　途
羊毛脂 羊毛醇 羊毛蜡 白矿油 凡士林 白蜡	Argobase L_2	淡黄色略带特征气味软蜡状固体。溶解度与Argobase L_1相同，易生成W/O乳液，它是有效皮肤润湿剂，活性物含量质量分数为46%	灰分w/%　<0.5 水分w/%　<0.1 酸值　<1.0 皂化值　32～42 流动点t/℃　30～48 熔点t/℃　约30	它是很有效有润湿作用的乳化剂，用于W/O型膏霜和乳液，制品不粘，不油腻
羊毛脂 羊毛醇 脂肪醇 白矿油等碳氢化合物	Argobase S_1 (Westbrook)	淡黄色几乎无气味软蜡状固体，不溶于水，部分溶于无水乙醇和异丙醇、矿物油和肉豆蔻酸异丙酯。活性物质量分数为92%。它是高浓度的吸收基，使用时可用碳氢化合物或油脂类稀释。它是比单一羊毛脂或羊毛醇乳化能力更强	灰分w/%　<0.15 水分w/%　<0.2 酸值　<2.0 皂化值　55～75 碘值　12～28 熔点t/℃　32～40 颜色　黄(热)　6～1.3 (Lovibond　红(热) 6.4mm池)　0.7～1.6	用油性较大的油膏和润肤霜，如晚霜、干性皮肤膏霜、润肤霜和按摩霜，也用于有较强定型作用的发霜。非离子型乳化剂，特别适合略偏酸性的膏霜。它对电解质和润湿剂容忍度高
羊毛脂 羊毛醇 胆甾醇 白矿油 凡士林 白蜡	Argobase MS5 (Westbrook)	淡黄色略带特征气味的软蜡状固体，不溶于水，部分溶于丙酮、无水乙醇和异丙醇、矿物油和肉豆蔻酸异丙酯。活性物质量分数为35%。它是通用吸收基，有效W/O型的乳化剂和优良皮肤润滑剂	灰分w/%　<0.15 水分w/%　<0.2 酸值　<2.0 皂化值　20～30 羟值　12～28 熔点t/℃　约39	与Argobase S_1相同
羊毛脂 羊毛醇 白矿油 凡士林	Isocreme, Crema(Croda)	淡黄色油膏状半固体，略带愉快气味，在皮肤上易熔。它是W/O型乳化剂，如添加其他辅助的乳化剂也可制得外观很好的膏霜，如果使用它作为主要的油分，同时使用不含碱的乳化剂，所制得的乳液在酸性和金属盐存在时也稳定	Isocreme　Crema 酸值　<0.7　<0.5 皂化值　34～40　2.5～5 熔点t/℃　30～40　40～44 挥发物w/%　<1.0　<0.5	可吸收自身重量几倍的水分。最大比例为3份基质2份水，加水后可得不粘和易分散的稳定的膏霜，很易制得W/O型膏霜。添加质量分数为3%～5%Isocreme于三乙醇胺皂的乳液中，可提高其稳定性
羊毛醇 PEG－20 羊毛脂 脂肪醇 白矿油	Sebase (Westbrook)	淡黄色略带特征气味的软蜡状固体。它是新的一代化妆品和药物基体，不仅是一种乳化蜡，而且有温和清洁作用的润滑剂，可简单添加水即可制得膏霜和乳液。部分溶于水和各种溶剂	灰分w/%　<0.15 水分w/%　<0.2 酸值　<1.5 皂化值　6～14 熔点t/℃　30～38 羟值　9～16 颜色　黄(热)　3～6 (Lovibond　红(热) 6.4mm池)　0.5～1.2	广泛用于各类化妆品，如发乳、护肤膏霜、清洁霜等。特别适用于一般难以配伍的制剂，如巯基乙酸盐、氧化剂、脱毛剂、冷烫剂和中和剂等。也用于药物油膏，作为活性物的载体

二、角 鲨 烷[90]

结构式 2,6,10,15,19,23－六甲基二十四烷



相对分子质量 422.80

角鲨烷由角鲨烯氢化后制得。角鲨烯取自鲨鱼肝油，开始作为由鲨鱼肝油生产维生素A的副产物。近年发现，橄榄油不皂化物含丰富的角鲨烯，以它为原料生产角鲨烷(即全氢化角鲨烯)。

物理和化学性质 精制角鲨烷是无色、无味、无臭、惰性的油状液体。稍溶于乙醇、丙酮、溶于苯、氯仿、乙醚、矿物油和其他动植物油。相对密度(15°/4℃)0.812，折光指数(15℃)1.4530，碘值0～5，皂化值0～5，酸值0～0.2，凝固点－38℃，沸点350℃。在空气中稳定，阳光作用下会缓慢氧化。皮脂腺可合成角鲨烯，皮脂含有角鲨烯，儿童皮脂含质量分数为1%，成人皮脂可达质量分数为10%；皮脂含角鲨烷质量分数约为2%。其渗透性、润滑性和透气性较其他油脂好，与大多数化妆品原料匹配。

用途 用作高级化妆品的油性原料，如各类膏霜和乳液、眼线膏、眼影膏和护发素等。

对皮肤的作用 角鲨烷是天然产物，惰性、无毒，不会引起刺激和过敏。它能加速其他活性物向皮肤中渗透。

三、聚 硅 氧 烷[71～76]

聚硅氧烷是指聚二甲基硅氧烷和它的一系列衍生物。自从1950年第一个含有机硅化妆品“Silicare”(美国Revlon公司)在市场出售以后，经过40多年的开发研究，目前，已推广到各类化妆品中，市售聚硅氧烷产品的牌号也有数百种。近年，我国市售化妆品用的聚硅氧烷产品也有近十种牌号。

(一) 含聚硅氧烷的化妆品的特性

① 润滑性能好，涂敷皮肤后能形成一层均匀的具有防水性的保护膜，但又没有任何粘性和油腻的感觉，光泽性好。

② 抗紫外线辐射的性能好。它在紫外线下不会氧化变质而引起对皮肤刺激作用。

③ 抗静电性能好。试验表明，擦过含聚硅氧烷护肤霜的皮肤静电全部消除，并有明显的防尘效果。

④ 透气性好，即使在皮肤上形成硅氧烷膜也不影响汗液排出。它对香精香料具有缓释定香作用，因而保香期较长。

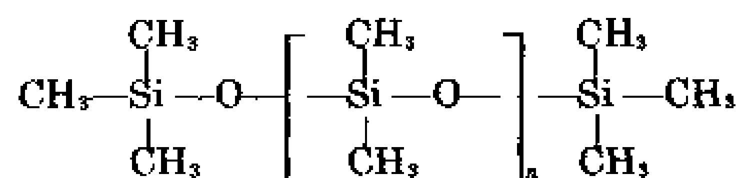
⑤ 稳定性高，化学上惰性，对化妆品其他组成，特别是活性成分没有任何不良影响，匹配性好。

⑥ 无毒、无臭、无味，对皮肤不会引起刺激和过敏，安全性高，对某些皮肤病具有一定疗效，如发汗困难型湿疹、神经性皮炎和职业性皮炎。

(二) 化妆品用聚硅氧烷及其衍生物

1. 聚二甲基硅氧烷(Dimethicone)

结构式



物理和化学性质 根据相对分子质量的不同，由无色透明的挥发性液体至极高粘度的液体，其溶解度随相对分子质量的不同变化很大。表1-1-32列出Wacker-Chemie GmbH公司聚二甲基硅氧烷(Belsil DM系列)的物理化学性质和在各种化妆品原料中的溶解性。

表 1-1-32 二甲基硅氧烷(Belsil DM系列)的物理化学性和溶解性

理化性质	DM0.65	DM 35	DM 100	DM 350	DM 100000
粘度η/mm²·s⁻¹(25℃)	0.65	35	100	350	100000
相对密度(25°/4℃)	0.76	0.95~0.96	0.96~0.97	0.96~0.97	0.98
折光指数(25℃)	1.375	1.401~1.402	1.402~1.403	1.402~1.403	1.403~1.404
凝固点t/℃	-68	60	-55	-50	-40
闪点t/℃	-1	250	275	>300	>320
混溶性*					
橄榄油	0	—	×	—	—
麦芽胚油	0	—	×	—	—
羊毛油	0	—	×	—	—
高粘度矿物油	0	—	×	—	—
低粘度矿物油	0	×	×	×	×
蓖麻油	×	—	×	—	—
油酸油醇酯	0	—	×	×	—
PEG-7椰子油脂肪酸甘油酯	×	—	×	0	—
PEG-5十二醇醚	0	—	×	0	—
油酸癸酯	0	—	×	×	—
PEG-75羊毛油	×	—	×	×	—
异丙醇	0	0	0	0	×
乙醇	0	×	×	×	×
水	×	×	×	×	×
甘油	×	×	×	×	×
1,2-丙二醇	×	×	×	×	×
肉豆蔻酸异丙酯	0	0	0	0	0
油醇	0	—	×	×	—
辛基十二醇	0	—	×	×	—

* ×=不溶，0=可溶

聚二甲基硅氧烷能赋予制剂以润滑性，又不显油腻。它的低界面张力与适宜的粘度相结合，使其制品有良好的触变性，易于在皮肤上铺展，无粘腻感觉。形成憎水膜，增加化妆品的耐水性，又可保持皮肤的正常透气，增强皮肤柔软度，赋予皮肤柔软感觉。它还有消

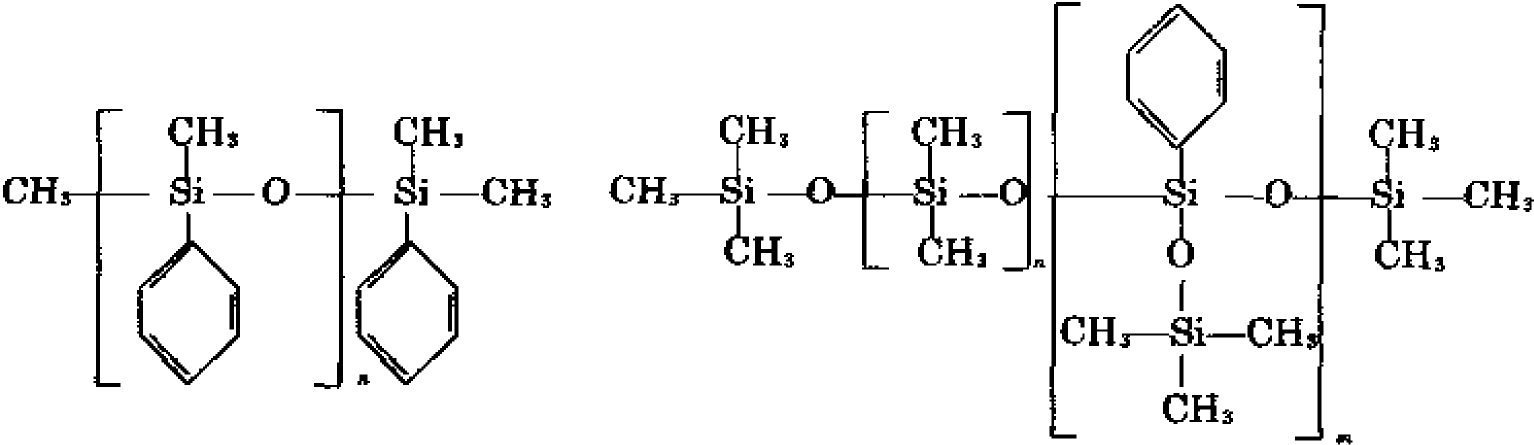
泡作用，可避免铺展时O/W型膏霜常见的“白化”情况。一般，较常使用的有粘度100～350 mm^2/s的聚二甲基硅氧烷。

用途　用于护肤、护发和各类美容化妆品，特别是要求耐水性高的护肤品，如防晒油、唇膏等。

市售商品　Belsil DM－0.65～100000(Wacker－Chemie GmbH),Abil 10～10 000 (TH.GOLDSHMIDT AG),Dow Corning 200、225 Fluid、Medical Fluid 360(Dow Coring),国产201硅油，二甲基硅油GC－01～100(山东鲁东化工厂)。

2. 聚甲基苯基硅氧烷(Phenyldimethicone)

结构式



Dow Croning 556 Fluid　　　　Belsil PDM

物理和化学性质　无色透明液体，根据相对分于质量的不同，可得不同粘度的产物。表1－1－33列出Wacke－Chemie GmbH公司的Belsil PDM系列聚甲基苯基硅氧烷的物理化学性质和它与其他常用化妆品原料的混溶性。

表 1-1-33　聚甲基苯基硅氧烷(Belsil PDM系列)的物理化学性质和混溶性

物化性质	PDM20	PDM200	PDM1000
粘度$\eta/mm^2 \cdot s^{-1}$	20	200	1000
折光指数(25℃)	1.428～1.446	1.445～1.452	1.459～1.463
相对密度(25℃)	0.97～1.02	1.03～1.05	1.04
熔点范围t/℃	<－75	<－60	—
闪点t/℃	170	285	300
混溶性*			
矿物油	0	0	0
异丙醇	0	0	0
乙醇	0	0	0
水	×	×	×
甘油	×	×	×
丙二醇	×	×	×
肉豆蔻酸异丙酯	0	0	0

* ×＝不溶，0＝可溶

相对分子质量低的聚甲基苯基硅氧烷(如PDM20)不溶于橄榄油、麦芽胚油、羊毛油、蓖麻油、PEG－7椰子脂肪酸甘油酯、PPG－5十二醇醚和PEG－75羊毛油，溶于油酸油醇酯、油酸癸酯和辛基十二烷醇。聚甲基苯基硅氧烷对皮肤渗透性好，用后肤感良好，赋予皮肤柔软度，加深头发颜色，保持自然光泽。

用途　用于各种高级护肤和护发制品及美容化妆品。

市售商品　Belsil PDM 20～100 (Wacker－Chemie GmbH), Dow Corning 556 Fluid (Dow Corning),国产250、251、255。

3. 环状甲基硅氧烷(Cyclomethicone)

结构式

$$\left[\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ Si—O \\ | \\ CH_3 \end{array}\right]_n \quad n=3\sim6$$

物理和化学性质　无色透明低粘度液体。表1－1－34至表1－1－36列出Dow Croning公司环状甲基硅氧烷系列的物理性质，六甲基二聚硅氧烷也属挥发性硅氧烷(DC－200)，其性质也列入表中进行比较。

表 1-1-34　　Dow Corning公司环状甲基硅氧烷系列的物理性质

	DC 244	DC－245	DC－344	DC－345	DC－200
组成(聚合物)w/%	D_4*,95	D_5 95	D_4 90 D_5 10	D_5 75 D_6 25	D_2 99
相对密度(25°/4℃)	0.953	0.956	0.950	0.960	0.760
粘度η/mm²·s⁻¹(25℃)	2.5	4.2	2.5	5.0	0.65
折光指数(25℃)	1.394	1.397	1.394	1.398	1.375
表面张力γ/mN·m⁻¹(25℃)	17.8	18.0	19.0	20.8	15.9
闪点t/℃(封盖)	55	76	52	74	－1.1
沸点t/℃(760mmHg)	172	205	178	217	100
蒸发热Q/J·g⁻¹	133.89	133.89	—	—	192.46

* D_4为四聚体，D_5为五聚体，其他类推

表 1-1-35　　Dow Croning挥发性硅氧烷溶解性质

溶　剂	DC挥发性硅氧烷：溶剂		
	10：1	1：1	1：10
无水乙醇	S	S	S
w=95%乙醇	I	I	S
w=99%异丙醇	S	S	S
w=70%异丙醇	I	I	I
脂肪烃——戊烷、己烷、庚烷、轻油、干洗溶剂汽油、煤油	S	S	S
芳香烃——甲苯、二甲苯	S	S	S
含氯溶剂——氯甲烷、过氯乙烯、1,1,1－三氯乙烷	S	S	S
喷射剂——CFC－11、CFC－12、异丁烷	S	S	S
水	I	I	I

注：S=可溶，I=不溶

表 1-1-36　Dow Corning挥发性硅氧烷与各种化妆品原料的相容性

原料名称	DC挥发性硅氧烷：原料		
	10∶1	1∶1	1∶10
白矿油(13mm²/s)	C	C	C
白矿油(189mm²/s)	C	C	C
凡士林[①]	C	C	C
白　蜡[①]	C	C	C
硬脂醇[①]	C	C	C
硬脂酸	C	C	C
肉豆蔻酸异丙酯	C	C	C
棕榈酸异丙酯	C	C	C
羊毛酸异丙酯[①]	I[②]	C	C
羊毛醇[①]	I[②]	C[③④]	C[③]
羊毛酸[①]	I[②]	C	C
聚氧乙烯羊毛酯[①]	I[②]	C	C
肉豆蔻酸肉豆蔻醇酯[①]	C	C	C
甘油	I	I	I
聚乙二醇 400	I	I	I
硬脂酸单甘油酯	C	C	C
PEG－8硬脂酸酯[①]	I	I	C
PEG－40硬脂酸酯[①]	I	I	I
聚二甲基硅氧烷(1mm²/s)	C	C	C
聚二甲基硅氧烷(300cm²/s)	C	C	C

注：C＝相溶，I＝不相溶

① 加热至约80℃的结果，其余均为25℃所得结果

② DC－200相溶

③ DC－245不相溶

④ DC－345不相溶

环状甲基硅氧烷其特点是兼容性好，气化热低，有较高的挥发性，在常温下有显著的蒸汽压，在挥发时不会给皮肤造成凉湿的感觉，给予皮肤干爽、柔软的用后感。润滑性很好，容易分散，透气性好，赋有光泽，对光和热稳定性高。

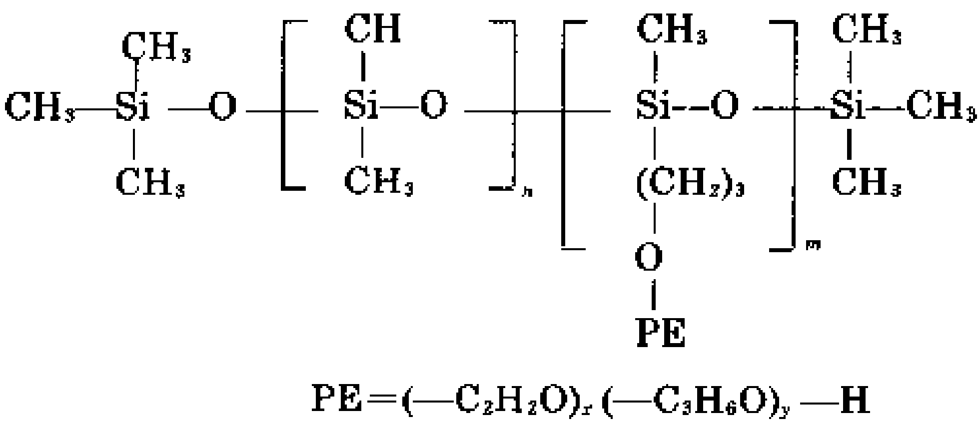
用途　用于护肤膏霜和乳液、浴油、香水、古龙水、防晒用品、剃须前后制剂和棒状化妆品，可增加其润滑性，减少其粘度。也用于喷发胶、护发素增加头发的光泽和干爽性。也可作为美容化妆品颜料的均化剂。

对皮肤的作用　对皮肤没有不良作用。对皮肤不会产生刺激和过敏。经口毒性(鼠)LD_{50}＞35g/kg。

市售商品　Dow Corning－244,245,344,345和200(Dow Corning);Belsil CM－020,025,030,040 (Wacker－Chimie GmbH);Volatile Silicone－7158,7207,7349(Union Carbide)。

4. 聚醚聚硅氧烷共聚物(Dimethicone Copolyol)

结构式



PE=$(—C_2H_4O)_x(—C_3H_6O)_y—H$

物理和化学性质 TH.Goldschmidt AG公司ABIL B 8842～ABIL B 88183系列聚醚聚硅氧烷共聚物的物化性质和溶解性见表1－1－37。

Dow Corning 190和193是常用的两种聚醚聚硅氧烷，其物理性质和相容性见表1－1－38。

表 1-1-37 TH.Goldschmidt AG公司的聚醚聚硅氧烷共聚物的物化性质和溶解性

理化性质	ABIL B 8842	ABIL B 8843	ABIL B 8851	ABIL B 8852	ABIL B 8863	ABIL B 8873	ABIL B 88183
外观	淡黄色液体	淡黄色液体	水白色液体	淡黄色液体	琥珀色液体	水白色液体	淡黄色液体
活性成分w/%	100	100	100	100	100	100	35
浊点t/℃(w=4%水溶液)	80±5	85～90	64±3	10	42±2	31±3	71±3
PEG/PPG,%	100/0	100/0	75/25	20/80	40/60	35/65	77/23
闪点t/℃	>80	>80	>80	>90	>80	>80	—
折光指数(20℃)	1.450±0.005	1.455±0.005	1.451±0.005	1.444±0.005	1.450±0.005	1.449±0.005	1.375±0.005
泡沫高度/mm(罗氏泡沫法 w=1% 8°dH水溶液,25℃)	80	110	60	5	45	60	—
相对密度(25°/4℃)	1.060±0.007	1.070±0.007	1.050±0.010	1.011±0.007	1.036±0.006	1.027±0.007	1.024±0.01
表面张力γ/N·m^{-1} (w=1%水溶液,25℃)	30±1.5	29.5±1.5	30.5±1.5	—	30.5±1.5	30±2	34.5±1.5
粘度η/mm^2·s^{-1}(25℃)	550±100	350±150	460±120	300±80	2700±600	450±100	95±15
溶解性(25℃、w=10%溶液)							
水	S	S	S	D	S	S	S
乙醇	S	S	S	S	S	S	S
矿物油	D	D	D	D	D	D	I
肉豆蔻酸异丙酯	I	I	I	S	S	S	I
蓖麻油	D	D	D	D	D	D	I
甘油	D	D	D	D	D	D	I
1,2-丙二醇	S	S	S	D	D	D	S

注: S=溶,D=分散,I=不溶

聚醚聚硅氧烷共聚物是非离子表面活性剂，俗称水溶性硅油。它可用作润湿剂、乳化剂、泡沫调节剂、润滑剂、过脂剂和发胶树脂的增塑剂。在pH1～12之间性能稳定。

用途 表1－1－39列出这类水溶性硅油在护肤和护发制品中的应用和参考用量。

表 1-1-38　　Dow Corning DC-190和DC-193聚醚聚硅氧烷的物理性质和相容性

理化性质		DC-190	DC-193
外　观		无色液体	无色液体
相对密度(25°/4℃)		1.035	1.07
粘度η/mm²·s⁻¹(25℃)		1500	465
闪点t/℃(开杯)		121	149
浊点t/℃(w=1%水溶液)		36	73
表面张力γ/mN·m⁻¹(25℃,w=1%水溶液)		22~28	22~28
混溶性	水	C	C
	w=70%乙醇	C	C
	硬脂醇	C	C
	蜂　蜡	I	I
	甘　油	I	I
	棕榈酸异丙酯	C	C
	羊毛油	I	I
	白矿油	I	I
	白蜡	I	I
	硬脂酸	C	C
	DC-200(350mm²/s)	I	I

注: C=混溶,I=不混溶

表 1-1-39

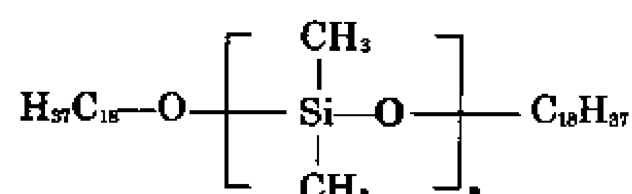
产品类型	聚醚聚硅氧烷共聚物的功能	参考用量w/%
发　胶	光泽、减粘、定型	0.1~1.0
香　波	易梳理、丝光	1.0~5.0
剃须后乳液	光泽,用后感好	1.0~3.0
剃须摩丝	光泽,润湿、稳泡、用后感好	1.0~5.0
护肤乳液	光泽、润湿	0.1~1.0
香水、古龙水	润湿、用后感好	0.1~0.5

市售商品　ABIL B 8842-B 88183(TH.GOLDSCHMIDT AG),Belsil DMC6031-6035(Wacker Chimie GmbH),Dow Corning 190,193(Dow Corning), Silicone L-720,722,7002,7500,7600(Union Carbide)。国产LLH-1水溶性硅油(山东鲁东化工厂)。

5. 双十八烷氧基二甲基聚硅氧烷

(Stearoxydimethicone)

结构式



物理和化学性质　白色结晶性蜡状固体。不溶于水、乙醇、甘油和丙二醇，可溶于热异丙醇、肉豆蔻酸异丙酯、矿物油和蓖麻油。粘度(80℃)>15mm^2/s，相对密度(50°/4℃)0.84，折光指数(80℃)1.426～1.431，熔点28～50℃(与n值有关)。无表面活性，性质如类脂化合物。有优良铺展性、渗透性和抗水性。不油腻，使皮肤有柔软感。

用途　主要用于美容类化妆品，改进其光泽、颜色的亮度、铺延能力和皮肤附着力，还可使颜料均化。

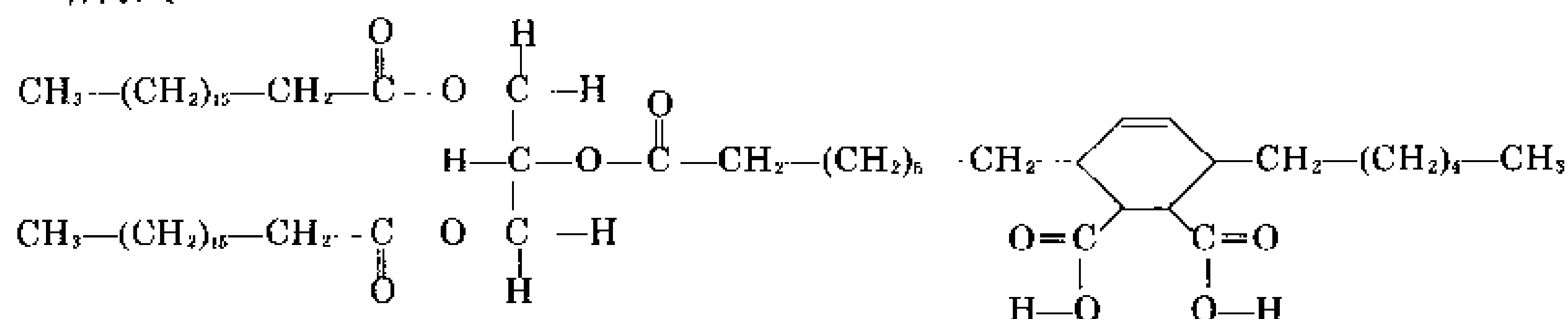
市售商品　ABIL Wax 2434(TH GOLDCHMIDT AG),Belsil SDM (Wacker－Chemie GmbH),Dow Corning Q5－0158A Wax(Dow Corning)。

6. 其他聚二甲基硅氧烷

十六烷基二甲基硅氧烷聚醚共聚物、聚硅氧烷聚有机甜菜碱共聚物等在含硅表面活性剂部分讨论。含氨基的聚二甲基硅氧烷和双四元聚二甲基硅氧烷等在水溶性高分子部分讨论。

四、马来化豆油(Maleated soybean oil)[77,78]

结构式



马来化豆油是豆油和马来酸加成物，缩写GA。市售商品有Glyceridacid Ⅱ(Westvaco)和Ceraphyl GA(Van Dyk)。有评论认为：它可能是90年代重要的护肤制品的原料，一种新型的皮肤软化剂。美国Osborne用低角度X射线衍射法研究GA在极性界面的排列和GA与皮脂之间的相互作用，并用氚作为标记原子，研究GA在表皮角质层吸留情况，提出GA软化皮肤的机理。GA渗透入表皮的角质层，使角质层恢复正常的屏障功能。通过渗透入皮脂双层内，使皮肤在低湿度条件下仍保持液晶状态。另外，还通过渗透，进入细胞之间的空间，顶替因外界因素(如洗涤)已被提取走的皮脂，这样恢复皮肤屏障功能，保持皮肤的柔软。

市售的Ceraphyl GA－D(马来化豆油)是琥珀黄色粘稠油状液体，略带特征气味。静置时间长可能有白色沉淀形成，使用前要摇匀，如需要，可加热。酸值(25℃)43～53，皂化值220～250，折光指数(25℃)1.4750～1.4850，水分质量分数<0.1％，碘值≤107。溶于马来酸二辛酯、蓖麻油、玉米油、肉豆蔻酸异丙酯、月桂酰胺和椰子酰胺。不溶于水、甘油、丙二醇、乙醇(w≥90％)、PEG－8和环状甲基硅氧烷。Ceraphyl GA－D是脱臭的产品，添加质量分数为0.1％生育酚作为抗氧化剂。

用途　马来化豆油是一种不会引起粉刺的润肤剂和皮肤柔软剂，使皮肤丰满，长期保持良好状态。在皂基中可作为助乳化剂和润滑剂。在洗涤用品中用作再赋脂剂以补偿表面活性剂引起皮肤的过度脱脂。

安全性　LD_{50}(鼠)5.0mg/kg。对眼睛(兔)没有刺激作用，对皮肤(兔)稍有刺激

($w=100\%$浓度),不会引起皮肤过敏(猪,$w=100\%$浓度)。不会引起粉刺。没有遗传突变毒性。质量分数为2.5%的玉米油溶液对人的皮肤无刺激,也不会引起过敏。

参考文献

〔1〕 Nikitakis, J.M. (Ed): CTFA Cosmetic Ingredient Handbook, CTFA, Inc., Washington, DC.,1988

〔2〕 Smith, W.P. and Calvo, L. : Cosmetics Today, Cosmetics & Toiletries, Vol.105, No.11,39－48 (1990)

〔3〕 Encyclopedia of New Raw Materials, Cosmetics & Toiletries, Vol. 106, No.8, 89－112 (1991)

〔4〕 Encyclopedia of New Raw Materials, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.8, 106－122 (1992)

〔5〕 中华人民共和国国家标准: GB7916－87《化粧品卫生标准》,中华人民共和国卫生部,1987－05－28.

〔6〕 粧原基注解编集委员会编:《化粧品原料基准注解》,薬事日报社,第1版,1968;追補Ⅰ,1971;追補Ⅱ,1973.

〔7〕 日本化粧品工业连合会编:《日本汎用化粧品原料集》,薬事日报社,1985.

〔8〕 化粧品品质基准,1967年厚生省告示第321号,改正1982年厚生省告示第220号。

〔9〕 徐镇译:《日本标准——化妆品原料及试验方法》,轻工业标准编辑出版委员会,1986.

〔10〕 厚生省薬事局编:《逐条解说薬事法》,東京ぎょうせい,1989年新版,364～366页和372～375页.

〔11〕 Estrim, N.F., Haynes, C.R. and Whelam, J.M.(Ed);甘平平等译:《CTFA化妆品组成汇编——技术规格》,中国香精香料化妆品工业协会,1990.

〔12〕 Estrin, N.F., Haynes, C.R.and Whelan, J.M.(Ed),江志洁等译:《CTFA化妆品组成汇编——检测方法》,中国香料香精化妆品工业协会,1987.

〔13〕 Murphy, E.G.: Voluntary Self－Regulation Programs of the Cosmetic Industry, In THE COSMETIC INDUSTRY——SCIENTIFIC AND REGULATORY FOUNDATION, ESTRIN, N.F.(Ed), MARCEL DEKKER,INC., New York and Basel, 1984, pp.177—190

〔14〕 Estrin, N.F., Crosley, P.A.and Haynes, C.R.(Ed): CTFA Cosmetic Ingredient Dictionary, Fouth Edition, CTFA, Inc., 1988

〔15〕 Hunting, A.L.: ENCYCLOPEDIA OF CONDITIONING RINSE INGREDIENTS, Micelle Press., Inc., Cranford, NJ, USA and London, England, 1988

〔16〕 Hunting, A.L.: ENCYCLOPEDIA OF SHAMPOO INGREDIENTS, Micelle Press., Inc., Cranford, NJ, USA and London,England, 1987

〔17〕 《Cosmetic Bench Reference——AN Encyclopedia of Cosmetic Raw Materials》, Published by Cosmetic & Toiletries Magazine, Wheaton, IL., 1992

〔18〕 Schrader, K.: Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, Hüthig Buch Verlag GmbH, Heidelberg, 1989

〔19〕 Bennett, H.: INDUSTRIAL WAXES, Vol.I,NATURAL & SYNTHETIC WAXES, CHEMICAL PUBLISHING COMPANY, INC.New York, 1975

〔20〕 Swern, D.(Ed): BAILEY'S INDUSTRIAL OIL AND FAT PRODUCTS, Vol.1, Fourth Edition, John Wiley & Sons, New York, 1979, pp1－88;pp177－232;pp289－478

〔21〕 Brunde, E.J., 胡征宇译:《日用化学工业译丛》,1990(1),38～39页。
〔22〕 Rosen, M.J.: Surfactants and Interfacial phenomena, John Wiley & Sons, New York, 1989,pp.341
〔23〕 Eckey, E.W.: VEGETABLE FATS AND OILS, BEINHOLD PUBLISHING CORPORATION, New York, 1954
〔24〕 HILDITCH, T.P. AND WILLIAMS P.N.: The Chemical Constitution of Natural Fats, Fourth Edition, CHAPMAN & HALL, London, 1964
〔25〕 Jan Dekke International: Cosmetic Oils: Fatty acid profiles, Soap, Perfumery & Cosmetics, Vol.65, No.9, 54(1992)
〔26〕 Super Refined Oil, Data Sheets, Croda Inc., May 1989
〔27〕 Product Guide, Second Edition, Croda Inc., April, 1990, pp.10
〔28〕 Product Guide; Pharmaceutical, Croda Inc., June, 1990, pp.10
〔29〕 Nater, J.P.et al.(Ed): UNWANTED EFFECTS OF COSMETICS AND DRUGS USED IN DERMATOLOGY, Second Edition, Elsevier Science Publisher BV. Amsterdam,1985, pp. 63－67, pp.130－131, pp.389, pp.455－461
〔30〕 Sai, S.: Lipstick dermatitis caused by Castoroil, Contact Dermatitis, 9,75 (1983)
〔31〕 Sai, S.: Lipstick dermatitis caused by ricinoleic acid, Contact Dermatitis, 9,523(1983)
〔32〕 Greenberg, L.A. and Lester, D.: HANDBOOK OF COSMETIC MATERIALS, INTERSICENCE PUBLISHERS, INC., New York, 1954, pp200－247
〔33〕 Van Joost, Th. et al.: Senzitization to Olive oil, Contact Dermatitis, 7,309 (1981)
〔34〕 SPC Editor: Exotic Touches, Part 1, Soap, Perfumery & Cosmetics, Vol. 63, No.11, 57－61(1990)
〔35〕 SPC Editor: Exotic Touches, Part 2, Soap, Perfumery & Cosmetics, Vol. 63, No.12,41－45 (1990)
〔36〕 SPC Editor: Waxing Lyrical on oil, Soap, Perfumery & Cosmetic Vol. 64, No.11, 49－52 (1991)
〔37〕 SPC Editor: Exotic Touches, Part 3, Soap, Perfumery & Cosmetis, Vol. 64, No.1, 60 (1991)
〔38〕 Van Dijk, E.et al.: Contact hypersensitivity to sesame oil in patients with leg ulcers and eczema, Acta derm－venereol (stockh.), 53, 135(1973)
〔39〕 Neering, H. et al.: Allergens insesame oil contact dermatitis, Acta derm－venereol (Stockh), 55, 31(1975)
〔40〕 Ricks, D.J.: Functional Natural oils, Cosmetics & Toiletries, Vol. 106, No.2, 77－79(1991)
〔41〕 Selega, J.: Never Underestimate The Power of an Apricot, Cosmetics & Toiletries, Vol. 106, No.2, 81－82 (1991)
〔42〕 Swisher, H.E.: Avocado oil, J Am oil Chem Soc, 65(11) (1988)
〔43〕 Klein, K: Kukui and Macadamia Nut Oils, Cosmetic Applications, Cosmetis & Toiletries, Vol. 106, No.11, 87－90(1991)
〔44〕 Arndt, G.J.: Jojoba, Cosmetics & Toiletries, Vol. 102, No. 6, 68－69(1987)
〔45〕 Taguchi, M. and Kunimoto, T.: Toxicity studies on jojoba oil for cosmetic uses, Cosmetics & Toiletries, Vol.92, No.9, 53－55, 58－61(1977)
〔46〕 仲崇菊、束瑞信:《沙棘的活性成分及在化妆品中的应用》,见《日用化学工业》,1988(1), 23～26页。

〔47〕江苏新医学院编:《中药大辞典》第1版,2602页,上海,上海科学技术出版社,1985.
〔48〕deNavarre, M.G.(Ed.): The Chemistry and Manufacture of Cosmetics, Vol.Ⅱ, Second Edition, Van Nostrand Company, Inc., 1962, pp.354~376
〔49〕Harry, R.G.: The Principles and Practice of Modern Cosmetics, Vol. Two, Revised by Myddleton, W.W., Leonard Hill [Books] Limited, London, 1963
〔50〕盛衍冈:《水貂油特点及在化妆品中的应用》,见《表面活性剂工业》,1986(4).58~60页。
〔51〕陈世壁,袁泽良编著:《蜜蜂产品保鲜、加工和利用》,第1版,126~143页,北京,科学普及出版社,1988年。
〔52〕Puleo, S.L.: Beeswax, Cosmetic & Toiletries, Vol.102, No.6, 57－58(1987)
〔53〕Conference Report: IN－Cosmetics, Natural Raw Materials, Soap, Perfumery & Cosmetics, Vol.64, No.8, 33－35(1991)
〔54〕Puleo, S.L.: Beaswax Minor Components: A New Approach, Cosmetic & Toiletries, Vol. 106, No.2, 83－89(1991)
〔55〕Peters, A.W., Puleo, S.L. and Sprenger, L.: A New Beeswax Derivative for Cosmetic Formulations, Cosmetic & Toiletries, Vol. 105,No.8, 53－69(1990)
〔56〕赵金英等:《中国蜂蜡可皂化部分组成的研究》,见《表面活性剂工业》,1989(1).35~39页。
〔57〕赵金英等:《中国蜂蜡组成的研究(Ⅱ)——非皂化部分》,见《表面活性剂工业》,1991(1).45~48页.
〔58〕川合芳文等,李焕珍摘译:《蜂巢蜡胶的抗菌性及其在化妆品中的应用》,见《日用化学工业译丛》,1988(1),50~51页。
〔59〕dENAVARRE, M.G.(Ed.): The Chemistry and Manufacture of Cosmetics, Vol.Ⅱ, Second Edition, Van Nostrand Company, Inc., 1962, pp.195－213
〔60〕Westbrook Lanolin Company: Product Manual, Naturally, The Purest Lanolins, 1990
〔61〕Johnson, I.: Low Pesticid Lanolin——A History, Cosmetics & Toiletries, Vol. 105, No.8, 63－66(1990)
〔62〕Clark, E.W.,李天栋译:《羊毛脂的新概念》,见《日用化学工业译丛》,1991(4),38~48页。
〔63〕中华人民共和国卫生部药典委员会编,中华人民共和国药典,二部,1990年版,195页.
〔64〕弗罗因,M.等著,姚国欣等译:《石蜡产品的性质、生产及应用》,第1版,24页,北京,烃加工出版社,1988.
〔65〕Dooms－Goossen, A.and Degreaf, H.: Contact allergy to petrolatums (Ⅱ). Attempts to identify the nature of allergens, Contact Dermatitis, 9, 247(1983)
〔66〕Grimalt, F. and Romaguera, C.: Sensitivity to petrolatum, Contact Dermatitis, 4, 377 (1978)
〔67〕Westbrook Lanolin Company: Product Manual, 1992
〔68〕R.I.T.A.公司:《化粧品、衞浴用品配方设计者手册》,1990
〔69〕Gennaro, A.R. et.al.(Ed.): Remington's Pharmaceutical Sciences, 17th Edition, Mack Publishing Company, Eaton, Pennsylvania, 1985, pp.1303－1304
〔70〕Jouhar, A.J.: IN~COSMETICS~Naturals, Soap, Perfumery & Cosmetics, Vol. 63, No. 8, 33－34(1990)
〔71〕吴森纪编:《有机硅及其应用》,第1版,382~405页,北京,科学技术文献出版社,1990.
〔72〕TH.GOLDSCHMIDT AG: ABIL Silicones and Silicone Surfactants, Data Sheet. 1990
〔73〕Wacker－Chemie GmbH: Wacker Silicone—Belsil, Specifications, 1990
〔74〕Mitsui, T. and Kanda, Y.: Japanse Cosmetic Technology—Present and Future, Cosmetics & Toiletries, Vol. 106, No. 9, 73－81 (1991)

〔75〕 Daw Corning Cooporation: Information about Cosmetic Ingredents, 1980
〔76〕 Powell, V. and Thimineur, R.: New Developments in Alkyl Silicones, Cosmetics & Toiletries, Vol. 108, No.5, 87～93 (1993)
〔77〕 Osborne, D.W.: The Skin Softening Properties of Maleated Soybean oil, Cosmetics & Toiletries, Vol. 103, No.8, 57～70(1988)
〔78〕 Technical Belletin, Ceraphyl GA－D(U.S.Patent 4,740, 267), Van Dyk, 1991

第二章　脂肪酸、醇和酯

化妆品用脂肪酸、醇和酯多数来自动植物油脂、蜡水解后进一步分离纯化而制得的。因原料大部分取自脂肪，故称为脂肪酸、醇和酯。一般其相对分子质量高达200以上，所以，也称高级脂肪酸和高级脂肪醇。高级脂肪酸与相对分子质量低的一元醇或多元醇经酯化反应制得脂肪酸酯。从动物油脂制取脂肪酸和脂肪醇多为C_{12}～C_{18}，直接应用于化妆品也是为数不多，而且，都是各种高级脂肪酸或醇的混合物。至于高纯度的单一脂肪酸和醇，因分离困难，经济上也不合算，且应用上尚无此需要。

高级脂肪酸、醇和酯物理性质与油脂相似，大多数都是油状或蜡状，相对密度小于1，不溶于水，可溶于乙醚、氯仿和苯等有机溶剂。高级脂肪酸和醇是各种乳化制品和油膏的重要原料，脂酸酸酯不仅可代替天然油脂，而且，赋予乳化制品一些特殊功能，同时，也是色素和香精的理想溶剂。有部分脂肪酸酯类具有很优良表面活性，这部分酯类已列入表面活性剂中讨论。

第一节　高级脂肪酸

1. 月桂酸(Lauric acid)

结构式　$CH_3(CH_2)_{10}COOH$　　相对分子质量　200.19

物理和化学性质　白色结晶性的蜡状固体，相对密度(80°/4℃)0.8477，折光指数(80℃)1.4191，酸值280，熔点43.6℃，沸点299℃(101kPa)。不溶于水，溶于乙醚、石油醚、氯仿及其他有机溶剂。一般市售的月桂酸是混合酸，约有如下三种组成。见表1－2－1。

表 1-2-1

成分名称		成分w/%	熔点t/℃	酸　值	碘　值
1	月桂酸 辛　酸	93.0 7.0	40.0～43.5	280～284	很低
2	月桂酸 辛　酸	99.0 0.5	43.0～43.7	278～281	很低
3	月桂酸 肉豆蔻酸	93.0 7.0	40.0～43.5	277～288	很低

用途　月桂酸较少直接应用于化妆品。用于生产香皂、各种表面活性剂和纺织油剂等，它是化妆品重要间接原料。

2. 肉豆蔻酸(Myristic acid)

结构式　$CH_3(CH_2)_{12}COOH$　　相对分子质量　228.36

物理和化学性质　白色结晶性蜡状固体，无臭、无味。不溶于水，溶于丙酮、苯、四氯化碳、己烷、甲醇、丁醇、甲基溶纤剂和丁基溶纤剂等。纯的肉豆蔻酸相对密度

(60°/4℃)0.8584，折光指数(60℃)1.43075，碘值0，皂化值246.1，酸值246.1，熔点53.8℃。一般市售肉豆蔻酸是混合酸，约有如下三种组成。见表1－2－2。

表 1－2－2

成分名称		成分w/%	熔点t/℃	酸 值	碘 值
1	肉豆蔻酸 月桂酸	93.0 7.0	50.0～54.0	246～249	很低
2	肉豆蔻酸 月桂酸 棕榈酸	99.0 0.5 0.5	53.0～54.0	245～247	很低
3	肉豆蔻酸 棕榈酸	93.0 7.0	50.0～54.0	243～245	很低

用途 除高级香皂外，其他化妆品很少直接应用，但由它合成的酯(如IPM，肉豆蔻酸异丙酯)和表面活性剂等应用很广。它也是化妆品的重要间接原料。

对皮肤的作用 未见有对皮肤不良作用的报道。

3. 棕榈酸(Palmitic acid)

结构式 $CH_3(CH_2)_{14}COOH$ 相对分子质量 256.26

物理和化学性质 白色结晶性蜡状固体。不溶于冷酒精，可溶于热酒精、乙醚和氯仿等。纯棕榈酸相对密度(80°/4℃)0.8414，折光指数(80℃)1.4272，碘值0，皂化值219.0，熔点62.85℃。市售棕榈酸为混合酸，约有如下二种组成。见表1－2－3。

表 1－2－3

成分名称		成分w/%	熔点t/℃	皂化值	碘 值	平均相对分子质量
1	棕榈酸 硬脂酸 油酸	90.0 6.0 4.0	56.0	216	3	258
2	棕榈酸 硬脂酸 油酸	97.0 2.0 1.0	59～61.0	216～219	1	257

用途 与硬脂酸复配使用，调节膏体或乳液的触变性。它也是各种表面活性剂和酯类的重要原料。

对皮肤的作用 不会引起急性(一次)刺激和过敏，对皮肤没有不良作用。棕榈油制成的肥皂对一些人会引起刺激，可能主要由于月桂酸钾和钠盐的存在。

4. 硬脂酸(Stearic acid)

结构式 $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ 相对分子质量284.48

物理和化学性质 纯硬脂酸为白色鳞片状结晶固体。溶于乙醇、乙醚、氯仿、二硫化碳、四氯化碳和甲醇等溶剂。相对密度(80°/4℃)0.8390，折光指数(80℃)1.4300，碘值0，酸值197.5，熔点69.3℃。我国化妆品用硬脂酸质量规格参照GB 9103—88，见表1－2－4。本品

外观可呈块状、片状、粉状或粒状。

表 1-2-4

指 标 名 称	200型②	400型	800型
碘值/g·(100g)⁻¹ ＜	2.0	4.0	8.0
皂化值/mg·g⁻¹	206～211	203～214	193～220
酸值/mg·g⁻¹	205～210	202～212	192～218
色泽(Hazen) ＜	200	400	400①
凝固点/℃	54～57	＞54	＞52
水分w/% ＜	0.20	0.20	0.30
无机酸w/% ＜	0.001	0.001	0.001

注：① 样品配制成质量分数为15%无水乙醇溶解
② 200型为化妆品用

硬脂酸的组成随原料来源和制法不同而异，市售硬脂酸是混合酸，其组成比例和性质有3种如表1－2－5所示，使用时应注意。

表 1-2-5

	硬脂酸/棕榈酸/油酸	皂化值 mgKOH·(100g)⁻¹	熔点t/℃	碘值/gI_2·(100g)⁻¹
A	88/10/2	198～201	63.5以上	2以下
B	44/54/2	206～210	54.0～55.5	2以下
C	28/70/2	211～213	52.0～54.0	2以下

用途　硬脂酸是一般乳化制品所不可缺少的原料，用于雪花膏、粉底霜、剃须膏，发乳和护肤乳液。

对皮肤的作用　不会引起急性(一次)刺激和过敏，对皮肤没有不良作用。

5. 山萮酸(C_{22}酸，Behenic acid)

结构式　$CH_3(CH_2)_{20}COOH$　相对分子质量　340.60

物理和化学性质　白色蜡状固体，稍有异臭，精炼品为白色结晶固体，无异味。稍溶于乙醇和乙醚。相对密度(100°/4℃)0.8221，折光指数(100℃)1.4270，碘值3以下，酯值3以下，酸值164～175，熔点80～82℃。它是用于化妆品的最高熔点的脂肪酸，它的水合性大，用于乳化体系时可提高乳化体系的稳定性、耐冷热性，制得乳液比用硬脂酸乳液粘度大。

用途　用作高级乳化制品的油相原料或高熔点的软膏制品，也用作香皂的乳化剂、胶凝剂和固化剂。

对皮肤的作用　未见有对皮肤不良作用的报道。

6. 油酸(Oleic acid)

结构式　$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$　相对分子质量　282.47

物理和化学性质　无色或淡黄色的透明油状液体，具有油脂气味。置于空气中色泽逐渐变深呈深棕色或深红色，而且油臭味增强。不溶于水，可溶于90%乙醇、乙醚、氯仿、苯和汽油等有机溶剂，亦可与脂肪互溶。相对密度(20°/4℃)0.8906，折光指数(20℃)1.4571，碘值85～92，皂化值190～205，酸值195～202，酯值3以下，4℃冻凝成固体，浊点5～12℃。

油酸的脂肪酸组成范围　一般化妆品用油酸不是纯油酸，其组成范围(以质量分数计): 油酸64～71%，亚油酸9～12%，亚麻酸1～2%，棕榈油酸6～8%，>C_{18}饱和脂肪酸1%，≤C_{18}饱和脂肪酸11～15%。油酸对头发和皮肤具有柔软的作用和渗透作用，并略有杀菌的作用。

用途　用于烫发制剂、雪花膏、剃须膏、冷霜、发油和指甲光亮剂，也用于医用制剂。特别适用于含有电解质的乳化制品，油酸也是合成表面活性剂的原料。

对皮肤的作用　对皮肤没有不良作用，不会引起急性(一次)刺激和过敏。它对皮肤的渗透作用优于植物油。它被列为可能引起粉刺的物质，但匹配和使用恰当可避免这种不良作用。

第二节　高级脂肪醇

1. 十六醇(Cetyl alcohol,别名: 鲸蜡醇)

结构式　$CH_3(CH_2)_{14}CH_2OH$　　相对分子质量　242.45

物理和化学性质　白色块状或小立方状的固体。不溶于水，溶于沸腾的质量分数为95%乙醇、乙醚、氯仿、油脂和矿物油。相对密度(50°/4℃)0.8176，折光指数(79°)1.4283。纯十六醇熔点49.3℃，沸点344℃，闪点135℃，酸值、碘值和酯值均为0，酰值197。美国T.G.A规范: 熔点47.0～49.0℃ 酸值≤5，皂化值≤1.0。碘值≤3.0，灰分质量分数≤0.05%，羟值218～232,Pb含量≤1mg/kg，AS_2O_3含量≤1mg/kg。一般化妆品用十六醇含有质量分数为10%～15% 十八醇，少量十四醇。十六醇部分硫酸化后，得到约含有质量分数为10% 十六醇硫酸酯的十六醇，它被称为自乳化醇(Self－Emulsifying Alcohol)，如Lanette Wax SX(Ronsheim & Moore, Ltd.)与水混合易形成O/W型乳液。

用途　十六醇可用作助乳化剂，与O/W型乳化剂结合形成稳定O/W乳液，增加乳液稳定性，也可与W/O型乳化剂结合，制得稳定的W/O乳液。加入十六醇可使产品变软。它是各类化妆品中使用最广泛的原料之一。医用油膏也常使用十六醇。

对皮肤的作用　不会引起急性(一次)刺激和过敏，对皮肤没有不良作用。它是很有用的润肤剂，赋予皮肤柔软、平滑感觉。

2. 十八醇(Stearyl alcohol,别名: 硬脂醇)

结构式　$CH_3(CH_2)_{16}CH_2OH$　　相对分子质量　270.50

物理和化学性质　白色蜡状小片晶体。不溶于水、溶于乙醇、乙醚和四氯化碳。纯十八醇相对密度(59°/4℃)0.8123，折光指数(59℃)1.4388，熔点59℃，沸点210.5℃(15mmHg)。表1－2－6列出我国十八醇质量标准。

用途　与十六醇相同，其增稠乳剂的作用比十六醇强，与十六醇匹配使用，调节制品的稠度和软化点。也有混合醇出售。除天然醇外，还有合成醇，化妆品一般使用天然十八醇、十六醇或混合醇较多。

对皮肤的作用　不会产生急性(一次)刺激和过敏，对皮肤没有不良作用，具有较好的润滑作用。

3. 油醇［Oleyl alcohol, 9－Octadecen－1－ol(*cis*)］

表 1-2-6

指标名称 \ 指标等级		十八醇(ZBG17027—90) 优级品	一级品	合格品	化妆品用十八醇	化妆品用* 十六-十八醇
性状		白色粉状、片状或固体			白色粉状或片状固体，不溶于水，溶于乙醇和乙醇等有机溶剂	白色固状物，具固有的特性气味
熔点t/℃		58～60	56～60	54～60	56～60	48～54(TA1618) 52～58(TA1816)
色泽(Hazen)	≤	20	20	30	由用户定	20～60
酸值/$mgKOH \cdot g^{-1}$	≤	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2～10
皂化值/$mgKOH \cdot g^{-1}$	≤	0.5	1.0	2.0	1	1.0～3.0
碘值/$gI_2 \cdot (100g)^{-1}$	≤	1.0	1.0	2.0	1	1.0～2.0
羟值/$mgKOH \cdot g^{-1}$		203～210	200～210	200～220	200～210	195～230
烷烃w/%	≤	0.5	1.0	2.0	—	1～3
主馏分w/%	≥	—	—	—	—	85～95
纯度w/%	≥	98.0	95.0	90.0	—	—
灼烧残渣w/%	≤	—	—	—	0.1	—

* 参考QB 1225—91

结构式　$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_2OH$　　相对分子质量　268.49

物理和化学性质　淡黄透明液体。不溶于水，溶于乙醇(质量分数为70%以上)、乙醚和异丙醇(质量分数为65%以上)。相对密度(20°/4℃)0.8489，折光指数(20℃)1.4607，碘值75～85，皂化值<2，酸值<1，酰值180～215，羟值207～216，熔点6～7℃。市售油醇一般为C_{16}～C_{18}不饱和脂肪醇的混合物。不粘易分散，渗透性好，赋予皮肤平滑、柔软和清新感。

用途　广泛用于发类制品，如发油、染发油膏，也应用于各类乳化制品和唇膏。

对皮肤的作用　不会产生急性(一次)刺激和过敏，对皮肤没有不良作用，具有较好的润滑作用。

第三节　脂 肪 酸 酯

脂肪酸酯包括单一脂肪酸和混合天然脂肪酸生成的酯类，其脂肪酸部分的组分主要是C_8～C_{20}一元酸的混合脂肪酸，其醇类部分的组分为C_3～C_{18}的一元醇和甘油;脂肪酸单甘油酯和双甘油酯属表面活性剂。根据其所含脂肪酸和醇链长及结构不同，其性质和功能也有很大的差异。脂肪酸与中低碳链的一元醇生成的酯和三甘油酯对油脂具有互溶性，粘度低，涂擦时铺展性好，广泛用于乳化制品或香料的溶剂。邻苯二甲酸酯可应用于指甲油和发胶作增塑剂。

(一) 一元醇脂肪酸酯(Fatty acid esters with monohydric alcohol)

一元醇脂肪酸酯主要包括C_{10}～C_{18}饱和脂肪酸和油酸与低碳醇(C_1～C_8)及异构脂肪醇所生成的酯。它们一般为液体，对油脂互溶性好，粘度较低、铺展性佳。表1－2－7和表1－2－8列出其理化性质和用途。

表 1-2-7

一元醇脂肪酸酯的理化性质和用途

名称	在室温下外观	颜色(APHA) ≤	酸值	皂化值	碘值	熔点 t/℃	粘度 η/mPa·s	溶解度(w=10%溶液,25℃)			商品名(厂家)	用途
								乙醇	正己烷	二甲苯		
硬脂酸甲酯 (Methyl stearate)	白色固体	100 (熔融)	1	189~195	0.7	29~35	(45℃) 3.8	S	S	S	EXCEPARLMS (Kao) Kemester (Humko)	润滑剂、有机合成中间体
硬脂酸丁酯 (Butyl stearate)	透明液体或半透明固体	25	1	167~178	1	21~24	(30℃) 7.7	S	S	S	EXCEPARL BS (Kao) Estol 1456 (Unichema)	润滑剂,油性溶剂与高聚物匹配性好
硬脂酸-2-乙基己酯 (2-Ethyl dodecyl stearate)	淡黄色液体	100	1	140~150			(30℃) 13mm²/s	I/D	S	S	EXCEPARL EH-S (Kao)	优良润滑剂
硬脂酸异十三烷基酯 (Isotridecyl stearate)	浅黄色透明液体	G3	1	115~125	2	<12	(30℃) 24mm²/s	I/D	S	S	EXCEPARL TD-S (Kao)	优良润滑剂,低挥发性
辛酸甲酯 (Methyl caprilate)	透明液体	50	1	295~305	1	-18 凝固		S	S	S	EXCEPARL MD (Kao)	润滑剂,渗透作用强
月桂酸甲酯 (Methyl laurate)	透明液体	20	0.1	258~268	0.5	<-5		S	S	S	EXCEPARL ML-85 (Kao) CE-1218,1280 (P & G)	同上
肉豆蔻酸异丙酯 (Isopropyl myristate)	透明液体	20	0.5	酯值203~211	1	<9 凝固	(20℃) 6.6	S	S	S	EXCEPARL IPM (Kao) Crodamol IPM (Croda)	润肤剂,润滑剂,代替矿物油,使制品不感油腻,几乎可用于各种化妆品
棕榈酸异丙酯 (Isopropyl palmitaye)	透明液体	20	0.5	酯值179~192	1	8~15	(20℃) 10	S	S	S	EXCEPARL IPP (Kao) Cro damol IPM (Croda)	可作为香料溶剂,IPM和IPP性质相似
棕榈酸-2-乙基己酯 (2-Ethyl hexyl palmitate)	浅黄色液体	100	1	147~157	2		(30℃) 11mm²/s	I/D	S	S	EXCEPARL EH-P (Kao)	润滑剂
肉豆蔻酸辛基月桂酯 (Octyl dodecyl myristate)	透明液体	50	1	酯值103~113	<5	—	—	—	—	—	EXCEPARL OD-M (Kao)	润湿作用,香料溶剂

注: S=溶解,D=稍溶,I=不溶

表 1-2-8　　油酸酯的理化性质和用途

名称	在室温下外观	颜色(APHA) <	酸值	皂化值	碘值	熔点 t/℃	粘度 η/mPa·s	溶解度(w=10%溶液，25℃)			商品名(厂家)	用途
								乙醇	正己烷	二甲苯		
油酸甲酯 (Methyl oleate)	淡黄色液体	100	1	190～198	82～88	<-5	(25℃) 5.5	S	S	S	EXCEPARL M-OL (Kao) Estol 1404(Unichema) Steponc-68(Stepan)	这类油酸一元醇的酯，与油脂互溶性好，粘度可根据要求选择，涂敷时铺展性佳，润滑性良好，广泛用于各类乳化制品，也用作香料的溶剂和喷雾制品的润滑剂
油酸异丙酯 (Isopropyl oleate)	淡黄色液体	—	0.5	172～180	75～86	浊点 0	(40℃) 5.3mm²/s	S	S	S	ESTOL 1406 (Unichema) JA-FA IPO (Jahres Fabrikker)	
油酸丁酯 (n-butyl oleate)	淡黄色液体	—	0.5	166～172	75～82	浊点 0	(40℃) 5.9mm²/s	S	S	S	PRIOLUBE 1405 (Unichema)	
油酸异丁酯 (Isobutyl oleate)	淡黄色液体	G5	1	酯值 163～175	78～88	凝固点 -20	(20℃) 9.0	S	S	S	EXCEPARL IB-OL (Kao) Estol 1414 (Unichema)	
油酸辛酯 (Octyl oleate)	棕色液体	G10	5～10	140～150	61～71	—	—	S	S	S	EXCEPARL O-OL (Kao)	
油酸月桂酯 (Lauryl oleate)	黄色液体	250	5	120～130	49～59	—	(30℃) 17mm²/s	I/D	S	S	EXCEPARL L-OL (Kao)	
油酸油(醇)酯 (Oleyl oleate)	浅棕色液体	G8	1	101～111	68～78	—	(30℃) 24mm²/s	I/D	S	S	EXCEPARL OL-OL (Kao)	
油酸异辛酯 (Isooctyl oleate)	淡黄色液体	—	0.5	140～146	65～71	浊点 0	(40℃) 8.5mm²/s	S	S	S	PRIOLUBE 1415 (Unichema)	

注：S=溶解，D=稍溶，I=不溶

(二) 精制脂肪酸三甘油酯和混合脂肪酸三甘油酯(Monoacidic triglycerides and Triglycerides of mixed acids)

这类三甘油酯除保存原有天然脂肪酸三甘油酯的特性外，还兼有成分稳定、可根据配方要求进行更合理的选择和匹配等优点。它们是高级化妆品的优质油脂原料，近年来，国际市场上出售的这类产品品种日益增加。表1－2－9和表1－2－10列出部分这类产品的理化性质和用途。

(三) 邻苯二甲酸双酯(Di－Esters of phthalic acid)

邻苯二甲酸双酯是化妆品常用添加剂，主要用作增塑剂、香料留香剂等。性质和用途见表1－2－11。

第四节　异硬脂酸及其衍生物[3~8]

异硬脂酸是一种支链甲基脂肪酸，在自然界广泛分布。人类首先发现水鸟的羽毛涂有含高百分比的支链分子的蜡，该蜡实际上是支链甲基脂肪基(约占其中脂肪酸总量的2/3)和支链及非支链甲基脂肪醇组成的，它在各种气候条件下给水鸟提供保护，并保持羽毛处于最佳状态。后来发现人类表皮脂质中，15％游离脂肪酸和1.29％脂肪醇是带支链的。80年代开始，异硬脂酸及其衍生物在化妆品中的应用范围日趋扩大，1981年，美国FDA中，列出了142种用于化妆品新原料，有5％含异硬脂酸。目前，市售的异硬脂酸及其衍生物也有近20种。

(一) 异硬脂酸及其衍生物的特征

1. 抗氧化稳定性

异硬脂酸兼具硬脂酸(优良的抗氧化稳定性)和油酸(低凝固点)的优点。异硬脂酸及其衍生物除异硬脂酸单甘油酯外，其它在室温下都是液体，这就减轻了冷乳化生产技术的困难，乳液可能含有在高温下变质或分解的成分，如酶、植物萃取物、维生素和蛋白质等。

2. 润滑性

润滑性(Emolliency)良好是异硬脂酸及其衍生物突出的优点。润滑性通常是根据最初皮肤应用的肤感和用后感进行评价的。用后留在皮肤上脂膜状态完全是由脂膜的流动特性决定的，如由粘度、密度、移动膜的速度和摩擦因数等参数来决定。因此，感觉的润滑性和摩擦因数之间应该是相关的。表1－2－12列出某些化妆品润滑剂摩擦因数，数据是用摩擦摆动仪测定的。

C_w(绝对)是绝对摩擦因数，C_w(绝对)越小润滑性越佳。C_w(相对)是以摩擦因数最大的产品——肉豆蔻酸异丙酯定为0，表中摩擦因数最小的产品——异硬脂酸定为100，各种润滑剂相对的数值。C_w(绝对)越小或C_w(相对)越大，润滑性越好。异硬脂酸(ISAC)是该系列最好的润滑剂。它与天然液态三甘酯如鳄梨油、葡萄籽油或杏仁油比较也是理想的润滑剂。

3. 透气性

透气性良好是异硬脂酸及其衍生物的另一突出的优点。它们在皮肤上形成的脂膜可渗透蒸汽、氧气和二氧化碳，这对维持皮肤生理机能是很重要的。表1－2－13列出某些

表 1-2-9 脂肪酸三甘油酯的理化性质和用途

名称	在室温下外观	酸值 ≤	皂化值	过氧化值 ≤	碘值 ≤	羟基值	熔点 t/℃	不皂化物 w/% ≤	商品名（厂家）	用途
癸酸三甘油酯 (Capric triglyceride)	白色固体	0.2	295～305	3	1	—	透明点约30	0.5	DYNASAN 110(Hüls)	粉底、片剂润滑剂、稠度调节剂、棒状化妆品成核剂
月桂酸三甘油酯 (Lauric triglyceride)	白色粉末	0.3	257～266	3	1	—	透明点约45	0.5	DYNASAN 112	同上
肉豆蔻酸三甘油酯 (Myristic triglyceride)	白色粉/片状固体	0.3	230～238	3	1	—	透明点约57	0.5	DYNASAN 114	同上
棕榈酸三甘油酯 (Palmitic triglyceride)	白色粉末	0.5	205～210	3	1	—	透明点约63	0.5	DYNASAN 116	同上
硬脂酸三甘油酯 (Stearic triglyceride)	白色粉/片状固体	0.5	186～192	3	1	—	透明点约71	1	DYNASAN 118	同上
氢化椰子油三甘油酯 (Hydrogenated Coco-Glyceride) C_{10}～C_{18}	白色锭状固体	0.3	220～235	2	3	40～50	33～36	0.5	SOFITSAN 134	用作膏霜、油膏、唇膏，油性美容化妆品油分
氢化棕榈油 (Hydrogenated Palm oil)	白色片状固体	1	195～210	2	3	—	55～60	0.5	SOFITSAN 154	同上
辛酸/癸酸/硬脂酸三甘油酯 (Caprylic/Capric/Stearic triglyceride)	淡黄白浆状物	1	245～260	1	1	<20	37～40	1	SOFITSAN 378	用作对皮肤有很好亲合力的吸收基，用于膏霜和医用油膏
椰子油脂肪酸甘油酯，氢化椰子油，十六-十八醇醚-25 (Glyceryl Cocoate, Hydrogenated Coconut oil, Ceteareth-25)	白-黄色锭状固体	1	120～140	3	5	230～270	40～45	—	SOFITSAN 601	用作制备O/W乳液的膏体基质，吸水量可达质量分数为65%

表 1-2-10　　脂肪酸甘油酯的理化性质和用途

名　称	在室温下外观	酸值 ≤	皂化值	过氧化值 ≤	碘值 ≤	浊点 t/℃	粘度 η/mPa·s (20℃)	商品名 (厂家)	用　途
辛酸/癸酸三甘油酯 (Caprylic/Capric triglyceride)	无色液体	0.1	325～345	1	0.5	约10	25～35	MIGYOL 812 (Hüls) Liponate GC(Lipo) standamul 318 (Henkel)	中长链三甘油酯，用于膏霜，乳液和油类制品，分散性良好，改善对皮肤渗透，不会在皮肤上留下油腻感
辛酸/癸酸/羊毛酸三甘油酯 (Caprylic/Capric/Linolic triglyceride)	无色液状物	0.2	315～335	5	10	约10	30～35	MIGYOL 818	同上
辛酸/癸酸/琥珀酸二甘油酯 (Diglyceryl ester of caprylic, capric and succinic acids)	黄色油状液体	1	400～430	1	1	约－30	230～260	MIGYOL 829	用作膏霜、乳液和油类制品的油性成分，浊点极低，粘度大，相对密度约为1g/ml
辛酸/癸酸二乙二醇酯 (Propylene glycol dicaprylate/dicaprate)	无色液体	0.1	320～340	1	0.5	约－30	8～14	MIGYOL 840	用作乳液和油类制品的油性成分，抗氧化稳定性高，低粘度，分散性好，低浊点
蓖麻酸甘油酯 (Ricinoleic acid partial glyceride)	白色/黄色浆状物	3	155～170	—	70～80	—	(30℃) 550～650	SOFIGEN 701(Hüls)	皮肤保护剂，于用膏霜和乳液，赋予制品对粘膜有较好的粘着力
芥酸油(醇)酯 (Oleyl alcohol erucate)	黄色液体	1	95～110	3	85～95	—	(40℃) 15～18	DYNACERN 660(Hüls)	相似于霍霍巴油，用作膏霜和乳液的油性成分

表 1-2-11 邻苯二甲酸双酯理化性质和用途

名称	结构式 缩写 相对分子质量	性质	相对密度	折光指数	熔点t/℃	沸点t/℃	毒理学性质	用途
邻苯二甲酸二甲酯 (Dimethyl phthalate)	$C_6H_4(COOCH_3)_2$ DMP 194.19	无色液体，略带芳香气味。能与乙醇，乙醚等一般有机溶剂相混溶，不溶于水和石油醚	1.1905 (20°/4℃)	1.5138 (20℃)	5.5	283.7	对眼睛、粘膜有刺激，不引起皮肤过敏 LD_{50}7ml/kg(鼠)	避蚊剂、增塑剂
邻苯二甲酸二乙酯 (Diethyl phthalate)	$C_6H_4(COOC_2H_5)_2$ DEP 222.24	无色液体，溶于乙醇，乙醚和丙酮等有机溶剂，不溶于水	1.1175 (20°/4℃)	1.5000 (21℃)	凝固点 -40	298	LD_{50}1000mg/kg(兔) 低毒	增塑剂、溶剂、润滑剂
邻苯二甲酸二丁酯 (Dibutyl phthalate)	$C_6H_4(COOC_4H_9)_2$ DBP 278.34	无色油状液体，易溶于醇，醚、丙酮和苯，不溶于水	1.0465 (20°/4℃)	1.4911 (20℃)	-35	340	空气中最高允许浓度5mg/m^3 低毒	增塑剂、溶剂
邻苯二甲酸二仲辛酯 (Dicapryl phthalate)	$C_6H_4(COOCH(CH_3)-C_6H_{13})_2$ DCP 392.61	淡黄色粘稠液体，溶于大多数有机溶剂，不溶于水	0.965 (25°/4℃)	1.480 (20℃)	-60	210	—	增塑剂

表 1-2-12　　某些化妆品用润肤剂的摩擦因数(25℃)

化　合　物	缩　写	C_w(绝对)	C_w(相对)
异硬脂酸	ISAC	0.1051	100.0
异硬脂酸三甘油酯	GTIS	0.1156	81.5
异硬脂酸异硬脂酯	ISIS	0.1209	73.4
异硬脂酸丙二醇单酯	PMIS	0.1230	70.4
异硬脂酸丙二醇双酯	PDIS	0.1238	65.3
异硬脂酸异丙酯	IPIS	0.1384	51.1
角鲨烷(植物衍生的)	SQV	0.1490	39.9
异硬脂酸-2-乙基己基酯	EHIS	0.1656	25.5
异硬脂醇	ISOH	0.1682	23.6
角鲨烷(动物衍生的)	SQA	0.1710	21.5
矿物油	PLIQ	0.1870	10.7
肉豆蔻酸异丙酯	IPM	0.2062	0.0

表 1-2-13　　某些油脂组分在皮肤上油膜的孔隙度[7]

物　质	支链化合物 w/%	皮肤上涂膜用量/mg·cm^{-2}	皮肤上油膜的孔隙度/%	
			吸O_2	释放CO_2
未覆盖的皮肤	—	—	100.00	100.00
凡士林	—	20	4.54	3.14
凡士林+α-乙基己基琥珀酸双酯	10	20	100.00	86.50
凡士林+α-乙基己基棕榈酸酯	10	20	100.00	81.20
凡士林+α-乙基己基硬脂酸双酯	10	20	72.70	34.00
凡士林+α-乙基己基己二酸双酯	10	20	100.00	21.40

油脂组分油膜的平均孔隙度。

(二) 异硬脂酸及其衍生物的物化性质和用途

表1-2-14列出了某些异硬脂酸及其衍生物的物理化学性质和用途。

表 1-2-14　　某些异硬脂酸及其衍生物的理化性质和用途

名　　称	酸值	皂化值	碘值 <	羟值	颜色 APHA H.U.<	浊点 t/°C	商品名 (厂家)	用　　途
异硬脂酸 (Isostearic acid)	190～197	193～200	2	—	100	<8	PRISORINE ISAC 3505 (Unichema) Emersol 871,875 (Emery FDAG)	异硬脂酸中和后是有效的乳化剂，产生的O/W膏体和乳液触变性好，可与其他非离子乳化剂匹配。游离异硬脂酸是护肤制品最好的润滑剂之一，用后感最佳
异硬脂醇 (Isostearyl alcohol)	<0.1	<1.0	1.0	>205	20	0	PRISORINE ISOH 3515 (Unichema) Adol 66(Sherex) MichelXO 146 (Michel)	用于防晒用品和美容化妆品，它可在氧化和还原条件下使用，用于染发、烫发和漂白制品。它能形成不油腻、亲合性好和耐水的脂质膜，它不会只吸留在皮肤表面
异硬脂酸甲酯 (Methyl isostearate)	<0.2	>180	2.0	—	100	<20	PRISORINE MIS 3760 (Unichema)	沸点低，色浅，气味低，与其他异硬脂酸衍生物配合使用，制备浅色、低香的制品
异硬脂酸异丙酯 (Isopropyl isostearate)	<1	170～180	3	—	100	−20	PRISORINE IPIS 2021 (Unichema) Emerest 2310 (Emery FDAG) Wickenol 131 (Wickhen)	低粘度的分散剂，皮肤上用后感极佳，很快渗入皮肤，为皮肤所吸收，能使皮肤较长时间保持其柔软性，但又不感到油腻。它能与硅油任意比例混溶，适用于各类现代化妆品，它与其他脂肪酸异丙酯不同，它对塑料包装材料作用小
异硬脂酸(2－乙基己基)酯 (2－Ethylhexyl isotearate)	<0.2	140～145	2	—	50	−25	PRISORINE EHIS 2036 (Unichema)	浅色、不油腻的酯，适用于防晒制品，很易渗透入皮肤，使皮肤柔软，不会引起粉刺，适用于婴儿用品和过敏皮肤制品
异硬脂酸异硬脂(醇)酯 (Isostearyl isostearate)	<0.5	95～110	3	—	100	15	PRISORINE ISIS 2039 (Unichema) Wickenol 133 (Wickhen)	液态甲基支链蜡酯，相似于很多鸟类分泌的蜡。它是很好的润肤剂，形成脂质膜能透过水汽和氧气，用于护肤制品可控制氧和水分平衡，也用于护发制品
异硬脂酸丙二醇酯 (Propylene glycol isostearate)	<1.0	160～164	2.0	160～175	50	—	PRISORINE PMIS 2034 (Unichema)	约含质量分数为90%单酯，HLB值3.0，它是有效的W/O型助乳化剂，制得乳液触变性和润滑性好。油脂膜稍有油性感觉，皮肤上稍有吸留，适用于护肤制品
异硬脂酸丙二醇双酯 (Propylene glycol diisostearate)	<1.0	176～186	2.0	<34	100	—	PRISORINE PDIS 2035 (Unichema)	涂敷于皮肤后，略有类蜡层和油性感觉，不及不饱和长链脂肪酸三甘油酯的油性大。它是很好的润肤剂，制得乳液触变性低，适用于晚霜、浴后护肤油和防晒制品
异硬脂酸甘油酯 (Glyceryl isostearate)	<1.0	150～180	2	—	150	—	PRISORINE GMIS 2040 (Unichema)	HLB值5.2，它是有效的助乳化剂，含质量分数为45%α－异硬脂酸甘油酯，稳定性高，用于护肤制品作润滑剂
异硬脂酸三甘油酯 (Glyceryl Triisostearate)	<2	180～190	2	—	150	−13	PRISORINE GTIS 2041 (Unichema)	它属脂肪油，与橄榄油和鳄梨油相似，但比它们易乳化，透气性好，稳定性高，特适用于过敏皮肤制品
辛酸/癸酸/异硬脂酸/已二酸混合甘油酯 (Caprylic/capric/isostearic/adipic glycerides)	<2	270～290	3	60～80	—	—	SOFISAN 645 (Hüls)	能与水很好结合的油性成分，对皮肤粘着力高，适用于膏霜、乳液和美容化妆品

参考文献

〔1〕 Croda Chemicals Ltd., Raw materials for the cosmetic industry, 1989

〔2〕 Kao Corporation: Fatty Esters and Speciality Surfactants, 1985

〔3〕 Unichema International: Product specifications, Oleochemicals, 1988

〔4〕 Hüls Aktiengesellschaft: Raw materials for the cosmetics industry, 1990

〔5〕 Roehl, E.L., Sakkers, P.J.D. and Brand, H.M.: Isostearic Acid and Isostearic Acid Derivatives, Cosmetics & Toiletries, Vol. 105,No. 5, 79－88 (1990)

〔6〕 Haase, K.D.,胡征宇译:《异硬脂酸及其衍生物在化妆品中的应用》,见《日用化学工业译丛》,1988(4),51～53页。

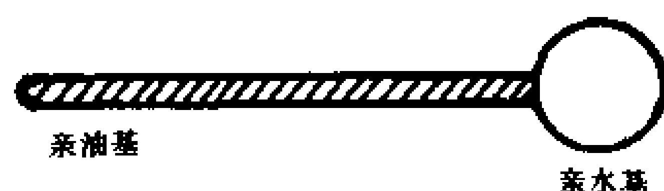
〔7〕 Causland, R.H. and Jacobi, O.K.: Branched Chain Compounds, In The Chemistry and Manufacture of Cosmetics, Vol. III, second Edition, the Continental Press, Orlando, Florida, USA, 1975, pp. 7～14

〔8〕 Unichema International: Isostearic Acid and its Derivatives for skin Care Cosmetics, 1989

第三章　表面活性剂

表面活性剂(Surfactant)是这样一类物质，当它在溶液中以很低的浓度溶解分散时，优先吸附在溶液的表面或其他界面上，使表面或界面自由能(或表面张力)显著地降低，改变了体系的界面状态;当它达到一定浓度时，在溶液中缔合成胶团。因而，它直接地产生润湿或反润湿、乳化或破乳、发泡或消泡、分散、加溶和洗涤作用;间接地产生平滑、匀染、杀菌、防锈和消除静电等作用[1~6]。

表面活性剂的分子一般是由疏水基和亲水基两部分所组成，故称它为两亲性化合物(Amphiphilic compounds)。分子中具有不对称的结构，由两部分组成，一部分易溶于水，具有亲水性质，称作亲水基(hydrophilic group);另一部分不溶于水而易溶于油，具有亲油性，称作亲油基(Lipophilic group)，也称疏水基(Hydrophobic group)。



表面活性剂的各种实际性能是受它分子中的许多结构因素支配的，这些因素大体可概括如下[4]。

① 官能团的结构：如构成原子团的化学种类、形态(如疏水基的直链、支链、环状结构、饱和和不饱和等)和大小(链长、相对分子质量及其分布)。

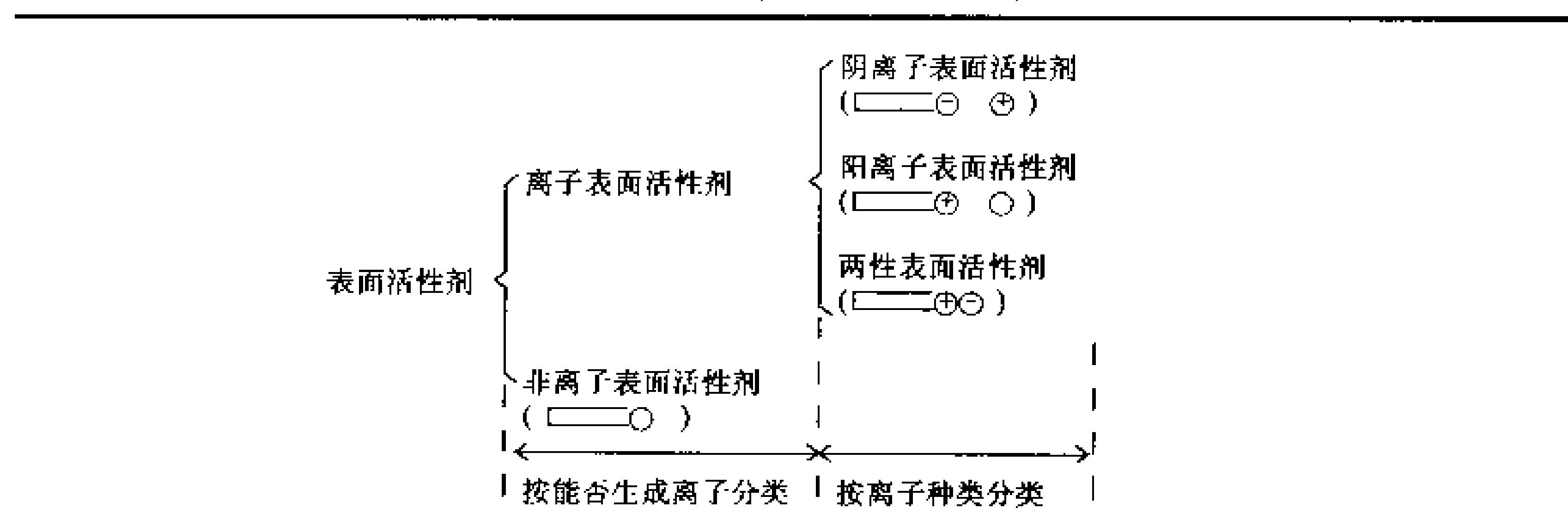
② 官能团的组合结构：如各类官能团的功能的相对强度(亲水性和亲油性的平衡)、官能团的原子团数量及其排列型式。

③ 高分子结构：包括相对分子质量为2000～3000以上的调聚、嵌段、杂聚－共聚和一般高分子体等。

现在，可利用作为表面活性剂的亲水基和亲油基种类繁多，由它们组合构成的表面活性剂的品种近5000种。1990年，世界表面活性剂消费量近750万t，估计到2000年将达到990万t。1988年，CTFA手册[7]中列有1708种可适用于化妆品的表面活性剂。表面活性剂在化妆品中的应用主要是用作乳化剂、发泡剂、增溶剂、润湿剂和清洁剂，它在化妆品配方中起着非常重要的作用。

表面活性剂的分类[3,6,8,9]，有很多种方法，但最常用和最方便的方法是按其离子的类型分为大类，进而按其亲水基的种类分为小类。按离子类型分类法，是指表面活性剂溶于水时，凡能电离、生成离子的叫离子型表面活性剂，凡不能电离、不生成离子的叫非离子表面活性剂。而离子型的还要按生成的离子种类再进一步分成阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和两性表面活性剂。两性表面活性剂是由阴、阳两种离子所组成的表面活性剂，在其结构中，同时存在性质相反的离子，根据外界条件不同(如pH值改变)可形成阳离子或阴离子。此外，还有天然表面活性剂、高分子表面活性剂、硅氧烷系表面活性剂和碳氟系表面活性剂。表面活性剂按离子类型分类见表1－3－1。

表 1-3-1　　　　　　表面活性剂分类(按离子类型分类)表



第一节　阴离子表面活性剂

阴离子表面活性剂是应用最广的一类表面活性剂，它约占表面活性剂消耗总量70%～75%[2]。按亲水基种类可将阴离子表面活性剂进一步分成五大类和一些子类:

1. N－酰氨基酸及其盐
   ① N－酰谷氨酸。
   ② N－酰多肽(即N－酰缩氨酸)。
   ③ N－酰肌氨酸。
   ④ N－酰牛磺酸。
2. 羧酸盐和羧酸酯盐
   ① 羧酸盐。
   ② 酯化羧酸及其盐。
   ③ 烷基聚氧乙烯醚羧酸钠。
3. 磷酸单酯和双酯及其盐
4. 磺酸及其盐
   ① 羟乙磺酸酯钠盐。
   ② 烷基苯磺酸盐。
   ③ 烷基磺酸盐。
   ④ 磺基琥珀酸酯盐。
   ⑤ α－烯基磺酸盐。
   ⑥ 其他磺酸盐。
5. 硫酸酯盐
   ① 烷基硫酸酯盐。
   ② 烷基聚氧乙烯醚硫酸酯盐。

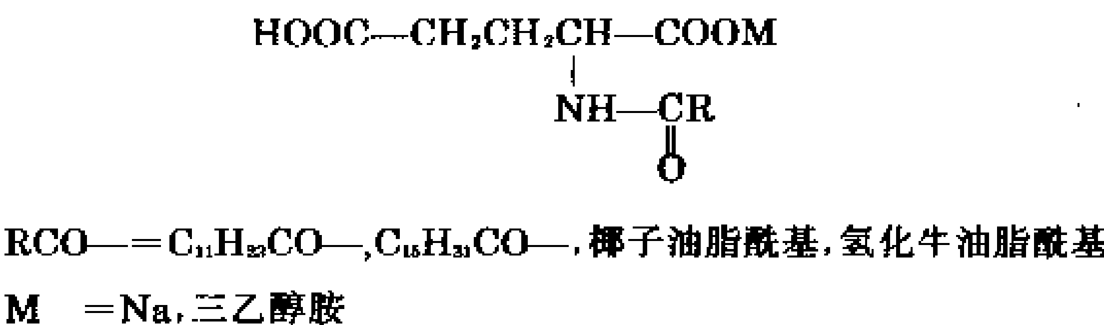
一、N－酰氨基酸及其盐

N－酰氨基酸是由α－氨基酸的氨基酰化后制得，酰基部分可以由单一的脂肪酸或天

然脂肪酸引入，由于氨基酸中的氨基的电性被中和，酰化的氨基酸与一般氨基酸不同，它属阴离子表面活性剂，面一般氨基酸属两性表面活性剂。

1. N－酰谷氨酸盐(N－Acylglutamates，简称AGA)[10~13]

结构式



RCO—＝$C_{11}H_{23}CO$—，$C_{15}H_{31}CO$—，椰子油脂酰基，氢化牛油脂酰基

M ＝Na，三乙醇胺

物理和化学性质　钠盐为白色至淡黄色固体，市售的三乙醇胺盐为质量分数为30％的水溶液。它可生成单钠盐和双钠盐，单钠盐的水溶液呈酸性(pH5～6)，双钠盐呈碱性，它们皆易溶于水。α－氨基的手征性(Chirality)是L－型，即左旋，天然氨基酸也是L－型。它也看作为酰胺，在不利pH条件下可能经历水解，但在化妆品使用的条件下(pH＝5～9)是稳定的。发泡能力适当，乳化性能、润湿和洗涤性能、耐硬水性和钙皂分散能力都很好，优于或相近于现在广泛使用的LAS和AES。表1－3－2列出日本〈味の素株式会社〉(Aj-iNomoto Co., Inc.)N－酰谷氨酸盐系列产品的品种质量规格。

用途　主要用于皮肤清洁剂和香波，极温和，无刺激，有温和的杀菌和抑菌性能。也用作香皂的添加剂，使用后皮肤有柔软感。

表 1-3-2　　N－酰谷氨酸盐的品种质量规格[10]

名　称(商品名)	项　目				
	含量w/％	酸　值	干燥失重 w/％	重金属含量 /mg·kg⁻¹＜	砷含量 /mg·kg⁻¹＜
N－椰子酰－L－谷氨酸－钠 (Acylglutamate CS－11)	＞93	100～135	＜5	20	2
N－月桂酰－L－谷氨酸－钠 (Acylglutamate LS－11)	＞93	105～140	＜5	20	2
N－肉豆蔻酰－L－谷氨酸－钠 (Acylglutamate MS－11)	＞93	95～130	＜5	20	2
N－混合脂肪酰－L－谷氨酸－钠 (Acylglutamate GS－11)	＞93	95～130	＜5	20	2
N－牛油脂肪酰－L－谷氨酸－钠 (Acylglutamate HS－11)	＞93	95～130	＜5	20	2
N－椰子酰－L－谷氨酸单三乙醇胺盐 (Acylglutamate CT－12)*	30±2	—	—	10	1

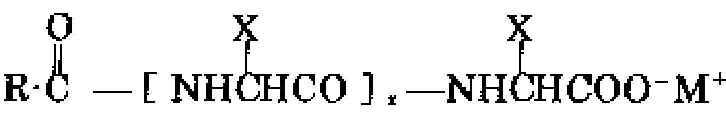
* CT－12pH值5.0～6.5，在430nm波长透射率＞80％

安全性　不会引起皮肤急性刺激性和过敏性，无光毒性，眼粘膜一次刺激性属轻度，对受伤皮肤的刺激性(w＝5％溶液)与水相近，它还能降低LAS刺激性。口服急性毒性(白鼠)LD_{50}4.3～5.5g/kg。

市售商品　Acylglutamate CS-11,LS-11,GS-11,HS-11,MS-11,CT-12,HS-21(日本味の素);Hostapon KCG(Hoechst)。

2. *N*-酰多肽(Acyl peptide)[3,15~17]

结构式



X代表各种氨基酸的支链

M=Na,K,三乙醇胺;R为脂肪酸基

N-酰多肽又名酰基胶原缩氨酸，它是由动物骨胶原经化学方法或酶催化法水解制得缩多氨酸，然后，进一步在碱性条件下酰化，最终得到酰基胶原缩氨酸盐。

物理和化学性质　市售酰基胶原缩氨酸是透明或不透明黄色至褐色的液体，取决于不同纯度，带有或略带有不同程度的骨胶原的特征气味。胶原水解后的多肽相对分子质量为300～2000，水解程度可根据要求控制，一般有游离的氨基酸存在。骨胶原是由18种氨基酸缩合而成的蛋白质，胶原缩氨酸分子末端接有NH_2-，-COOH基支链上接有-OH、阳离子、阴离子等官能基或者在主链上接有缩氨酸连结基。脂肪酸基主要是月桂基、肉豆蔻基、椰子基、十一碳烯基、油酸基和异硬脂酸基等，这样构成多种酰基胶原缩氨酸。它在中性和碱性水溶液中很稳定，能与水以任何比例相溶，相对分子质量低的酰基胶原缩氨酸可溶于丙二醇、乙醇、植物油、矿物油和酰胺等。市售酰基胶原缩氨酸相对密度(25°/25℃)1.050～1.130，总固体质量分数为34%～38%，粘度(25℃)1Pa·s以下，pH值(w=10%溶液)6.0～7.5。

酰基胶原缩氨酸也可看作一种酰胺，因而，会被水解。它支持微生物生长，也有倾向使防腐剂失活，需添加较大量有效防腐剂来保存制品。表1-3-3列出Stepan公司出售几种酰基胶原缩氨酸的性质。

表 1-3-3　　几种酰基胶原缩氨酸的性质

名称(商品名)	性质	含固量 w/%	pH值 (w=10%)	粘度η/mPa·s (25℃)	相对密度 (25°/25℃)	市售同类商品名(厂家)
椰子酰基胶原缩氨酸钾 (Maypon 4C)	琥珀色透明至微混液体，与水可以各种比例混合	34～36	6.7～7.3	<500	—	Lamepon s, s2 (Grunau)
椰子酰基胶原缩氨酸三乙醇胺 (Maypon 4C-T)	浅琥珀色透明至带有轻微雾状液体，与水可以各种比例混合	38～40	6.7～7.3	<150	—	Lamepon S-TR, S2-TR,ST-40 (Grunau) Aminofoam(Croda)
豆油脂肪酰胶原缩氨酸钠 (Maypon K)	琥珀色透明液体，50℃时与水可以任何比例混溶	42～44	8.5～9.5	<6000	1.12～1.14	
十一烯酰胶原缩氨酸盐 (Maypon UD)	暗琥珀色透明液体，溶于乙醇、甘油、乙二醇和其他多元醇，与水可以任何比例混溶，有抗菌性质	34～38	6.3～6.8	<100	1.06～1.09	Lamepon UD (Grunau)

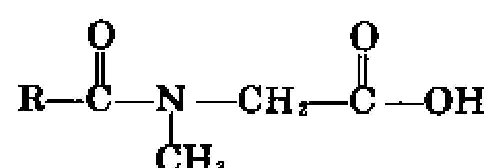
用途　主要用于温和的清洁剂，如香波和护发产品，精制品也用于护肤制品。它对硬水容忍度高和对角蛋白亲合力强，这在应用方面也很重要。主要问题是色浅和无气味制品

不易制得，产品保存期短，这些都阻碍它在化妆品中的应用。

安全性　对皮肤作用很温和，对皮肤和毛发有柔软保护作用。

3. *N*－酰肌氨酸(*N*－Acyl sarcosine)[3,18~23]

结构式





N－酰肌氨酸是由肌氨酸(即甲基甘氨酸)酰化后制得。它是一种多功能的表面活性剂。

物理和化学性质　根据酰基部分组分不同，肌氨酸呈白色至淡黄色的蜡状固体或液体，而市售肌氨酸盐一般为质量分数为30％水溶液。肌氨酸不溶于水，但与一般脂肪酸不同，在弱酸性介质中有中等溶解度。它能溶于大多数有机溶剂如乙醇、丙酮、乙二醇、醚、烷烃和芳香烃。油酰肌氨酸溶解度最大。*N*－酰肌氨酸盐易溶于水，在高浓度的盐和碱中也不会盐析出来。表1－3－4列出*N*－酰肌氨酸及其盐类的理化性质。它的溶液表面张力在pH6～7降至最低值，pH9以上升至最高值，pH5以下转变为相应的酸，开始析出。在中性至弱酸性范围内润湿作用，发泡和稳泡作用强。对硬水和电解质容忍度较高。它可与其它阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂匹配，增强其各种功能。将质量分数为0.5％*N*－酰肌氨酸盐添加入十二烷基硫酸酯钠盐中，可使其克拉夫特点(Krafft point)下降至0℃。它还可以提高非离子表面活性剂的浊点(Cloud point)。*N*－酰肌氨酸盐溶液的粘度随pH值变化改变很大，一般在pH＜6时其粘度迅速增大，在高固体含量的配方中，可以用*N*－酰肌氨酸来降低体系的粘度。*N*－酰肌氨酸是类蛋白质的物质，很容易吸附在头发、皮肤、羊毛和酪蛋白等物料上。在pH＝5.2时，亲合力最强，在受损伤的头发上的吸附程度比一般头发大。它还能减少皮肤对水分的渗透，使皮肤保持润湿，降低其它制剂对皮肤的刺激作用。它能吸附在纤维和金属的表面，无论在水溶液或非水溶液中它都是很好的缓蚀剂，特别适用于金属容器的气雾剂制品使用。此外，它和很多药物及消毒杀菌剂匹配良好，如季铵盐、酚类和过氧化苯甲酰等都能很好混配。*N*－酰肌氨酸也有一定抗菌作用，它可禁阻牙齿龋蛀，在pH＞7时就完全失去杀菌活性，pH为5.8时对金黄色葡萄球菌、粪链球菌、须疮菌和皮屑芽胞菌卵最有效，pH约为4时对绿脓杆菌有效。也曾发现*N*－月桂酰和*N*－油酰肌氨酸有杀病毒的活性，有报道*N*－月桂酰肌氨酸钠可使革兰氏阴性细菌外细胞膜破裂，但不损坏细胞的蛋白质。

用途　用于低刺激香波，有增泡和稳泡作用，对头发亲合性强，用作调理香波，改善头发梳理性，减少静电。用于皮肤清洁剂，治疗面部粉刺，它可与水杨酸和过氧化苯甲酰等匹配，不影响其活性，对易过敏皮肤也可反复使用，刺激性极低，用于含药化妆品，如去头屑香波、治疗粉刺膏霜等。在口腔制品中应用很广，如口腔清洗剂和牙膏等，它可吸附在齿斑上，抑制己糖激酶的生长，防止牙齿腐烂。此外，它还可用作香皂和浴皂添加剂。由于它

表 1-3-4　　N-酰肌氨酸及其盐类的理化性质[18]

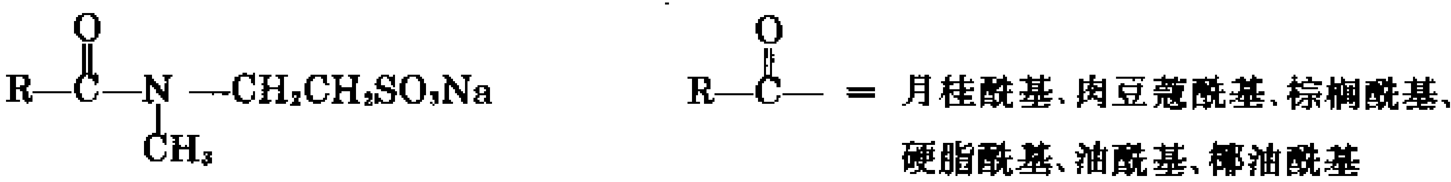
名　称 (W.R.Grace公司商品名)	活性含量 w/% ≥	游离脂肪酸含量 w/% ≤	颜色 ≤ (Gardner)	外观 (25℃)	相对密度 (25°/4℃)	凝固点 t/℃	活性物平均相对分子质量	HLB值	CMC值 w/%	急性经口毒性LD_{50}/ mg·kg^{-1}	同类商品名 (厂家)
N-月桂酰肌氨酸 (Hamposyl L)	94	6	2	白色蜡状固体	0.97～0.99	34～37 (软化点)	270	13.1	—	—	Crodasinic L (Croda)
N-椰子酰肌氨酸 (Hamposyl C)	94	6	3	淡黄色液体	0.97～0.99	18～22 (软化点)	280	10±0.5	—	5400 (鼠)	Carsonate C(Lonza) Maprosyl C (Onyx) Sarkosyl LC (Ciba-Geigy)
N-肉豆蔻酰肌氨酸 (Hamposyl M)	94	6	2	白色蜡状固体	0.97～0.99	48～53 (软化点)	298	12.1	—		
N-油酰肌氨酸 (Hamposyl O)	94	6	4	黄色液体	0.95～0.97		349	9.6 (钠盐为26.6)	2.6×10^{-3} (钠盐)	6000(鼠) (钠盐)	Maprosyl O (Onyx) Sarkosyl O (Ciba-Geigy) Crodasin O(Croda)
N-硬脂酰肌氨酸 (Hamposyl S)	94	6	4	白色蜡状固体	0.96～0.98	53～58 (软化点)	338	—	—	—	
N-月桂酰肌氨酸钠 (Hamposyl L-30)	30±1	—	60 (APHA)	无色液体	1.02～1.03	−1	292	29.8	8×10^{-2}	5000 (鼠)	Medialan LD(Hochst) Crodasinic LS30(Croda) Maprosyl 30(Onyx)
N-月桂酰肌氨酸钠 (Hamposyl L-95)	94	—	80 (APHA)	干的白色粉末	—	—	292	29.8	8×10^{-2}	5000 (鼠)	Sarkosyl NL-30(Ciba-Geigy) Nikkol Sarcosinate LN(Nikko)
N-椰子酰肌氨酸钠 (Hamposyl C-30)	30±1	—	100 (APHA)	无色至浅黄色液体	1.02～1.03	−1	301	27±0.5	8.7×10^{-3}	4200 (鼠)	Medialan KA(Hochst)
N-肉豆蔻酰肌氨酸钠 (Hamposyl M-30)	30±1	—	100 (APHA)	无色液体	1.02～1.03	−1	320	28.9	7.9×10^{-3}		Nikkol Sarcosinate MN (Nikko)
N-月桂酰肌氨酸铵 (Hamposyl AL-30)	30～32	—	—	无色至浅黄色透明液体	1.00～1.02	—	287	—	—	—	

的缓蚀作用，用于气雾制品，N－油酰肌氨酸用作金属容器缓蚀剂。

安全性　N－酰肌氨酸已在化妆品和洗涤用品方面安全应用几十年。对兔眼睛刺激性试验表明：质量分数为10%N－月桂酰和N－椰子酰肌氨酸钠，质量分数为10%N－油酰肌氨酸对兔眼稍有暂时性刺激，但对结膜不会产生永久性损害，质量分数为1%溶液对兔的眼睛结膜无刺激作用。对人敷贴试验表明N－月桂酰肌氨酸钠对皮肤不会产生刺激和过敏。口腔粘膜刺激性试验也表明：700名含N－月桂酰肌氨酸钠质量分数为2%的牙膏使用者，在30天周期中，每天使用两次，未发现有刺激作用。鱼类毒性方面，它的浓度达2000mg/kg仍然无毒，而LAS和SLS分别在10和40mg/kg显毒性。

4. N－甲基－N－酰牛磺酸钠(Sodium methylacyl taurate，简称AMT)[3,24,25]

结构式



N－甲基N－酰牛磺酸钠是由N－甲基牛磺酸钠酰化后制得。于1930年进入市场，最初是作为纤维工业用表面活性剂发展的，由于纯度和质量问题，数十年后才用于化妆品工业，早期流行商品名Igepon T就是这类产品。

物理和化学性质　随着酰基烷基的链长不同和活性物含量差别，N－甲基－N－酰牛磺酸钠是白色浆状液体或粉末。表1－3－5列出它们的一些理化性质。

表 1-3-5　　N－甲基－N－酰牛磺酸钠的理化性质

名　　称	克拉夫特点 $t/℃(w=1\%)$	表面张力γ和界面张力θ /mN·m⁻¹ ($w=0.1\%$，25℃)	CMC 10^{-3}mol/L	起　泡　性 (60℃，$w=0.25\%$ 离子交换水)
		γ　θ		
N－甲基－N－月桂酰牛磺酸钠	<0	49.6　24.5	8.7	193
N－甲基－N－肉豆蔻酰牛磺酸钠	23	41.0	13.6	225
N－甲基－N－棕榈酰牛磺酸钠	43	40.4	12.0	192
N－甲基－N－硬脂酰牛磺酸钠	58	37.8	10.3	190
N－甲基－N－油酰牛磺酸钠	<0	39.3	10.9	220

AMT的理化性质和酰基具有相同链长的烷基硫酸钠相似。表面张力受所含无机盐的影响，起泡性也好。AMT特别不易受pH和水硬度的影响，因为在弱酸性范围内，甚至在硬水中也有良好的起泡性，所以，比烷基硫酸盐使用范围更广。AMT对皮肤刺激性与N－月桂酰谷氨酸氢钠(AGS)和十二烷基磷氢钠相近，远比AES低，属低刺激、温和的表面活性剂。AMT对胆甾醇溶出量与水的溶出量大致接近，根据体外去污性试验，污垢容易脱落，而体内角质细胞间脂质的胆甾醇溶出量少，表明了污垢的选择性脱落。角质粉或皮粉吸附性试验表明，AMT比其它表面活性剂吸附小，用后容易冲洗。用电子显微镜观察放入表面活性剂水溶液进行超声波处理过的头发表面的剥离情况，AGS和AMT对头发表面剥离

性弱，头发分枝也少。据报道，由于使用含AMT的香波，头屑量减少。

用途　用于低刺激、温和的香波，它能使产生的头皮屑量少，对头发表皮剥离也少，可配制"天天洗发"的香波。也用于泡沫浴、皮肤清洁剂、牙膏和口腔清洁剂。应用时，需选择优质的AMT，一般工业用AMT只用作纺织油剂。

安全性　浸渍刺激性和累积刺激性结果表明，AMT刺激性非常低。

市售商品　表1－3－6列出一些市售N－甲基N－酰牛磺酸的含量和相应的型号。

表 1-3-6　　市售N－甲基N－酰牛磺酸含量和相应型号

名　称 (Hoechst 公司商品名)	外　观	活性物 含量w/%	用　途	同类产品商品名 (厂家)
N－甲基N－月桂酰牛磺酸钠	白色粉末	50±2	牙膏	
N－甲基N－油酰牛磺酸钠	白色粉末	约63	粉状香波、粉末浴剂	Adinol OT16,OT35(Croda) Geropon T－77(Rhône－Poulenc) Taurnol MS(Fintex) Protapon 33(Protameen)
N－甲基硬脂酰牛磺酸钠	白色浆状	约30	香波、泡沫浴、洗面奶	
N－甲基椰子油酰牛磺酸钠	白色浆状	约30	香波、泡沫浴、洗面奶	Geropon TC－42(Rhône－Poulenc) Adinol CT95(Croda) Tauranolws,WSP(Finetex) Protapon 24－A30－A(Protameen)

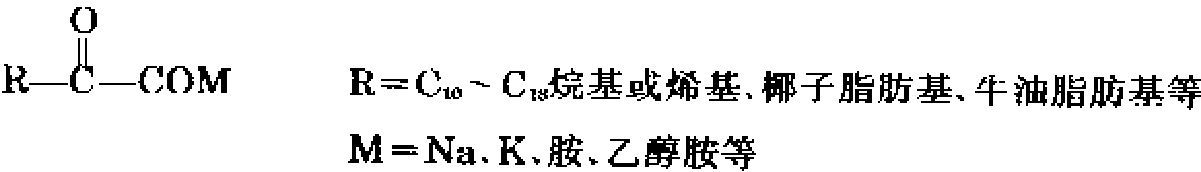
国产商品名为209洗涤剂，主要用于纺织工业的油剂和匀染剂。

二、羧酸盐和羧酸酯盐[3,14]

1. 羧酸盐

羧酸盐分为单价羧酸盐(如钠、钾、胺和乙醇胺盐等)和多价羧酸盐(如钙、镁、锌和铝盐等)。多价羧酸盐表面活性不突出，称为金属皂，一般列入粉剂部分讨论。这里只讨论单价羧酸盐。

结构式



单价羧酸盐也称皂类，它是最古老的、应用最广泛的阴离子表面活性剂，钠和钾盐主要用作皂基。化妆品方面的应用也很广泛，利用配方中羧酸与相应的碱反应生成羧酸盐作为乳化剂，制备O/W型膏霜或乳液。

物理和化学性质　羧酸盐在常温下为白色至淡黄色固体。C_{10}以下碱金属和胺类的羧酸盐可溶于水，C_{20}以上(直链)的不溶于水，溶解度随碳链增长而减少。根据X射线衍射结果证明，钠皂能以不同的结晶相存在，这些相具有不同的物理性质。在化妆品配方中，羧酸(主要是硬脂酸)作为油相组分；碱金属和胺类作为水相组分，两者混合后生成羧酸盐，即

在反应体系中生成乳化剂("in situ")，普遍用于O/W型膏霜和乳液。羧酸钠发泡性能良好，有较好的去污能力。它主要的缺点是二价或三价离子的羧酸盐不溶于水，耐硬水能力低，遇电解质(如氯化钠)也会发生沉淀，在pH值低于7时，产生不溶的游离脂肪酸，其表面活性消失。

化妆品配方中最常使用的是三压硬脂酸，它实际上是C_{18}和C_{16}直链脂肪酸为主的混合酸。带甲基支链的异硬脂酸兼有硬脂酸和油酸的优点，耐氧化、颜色稳定和脂肪冻点低，已开始广泛应用。油酸盐易形成乳液，可利用来调节硬脂酸皂类的粘度。油酸铵有较好的渗透性和匀染作用，较广泛用于染发和漂白头发的制品。油酸钠、钾和三乙醇的HLB值分别为18.0、20和12。

成盐的阳离子不同，生成的羧酸盐的粘度、溶解度和外观等都有较大的差异，直接影响最终产品的性能。钾盐比钠盐质软，三乙醇胺盐也较软，多用于液态的制品，必须选用合适的三乙醇胺和脂肪酸比例。胺盐缺点是制得稀乳液的稳定性不够理想，过量的胺会产生粘状的膏体，在冷却时会析出，一般使用稍过量的脂肪酸，产生具有珠光外观的游离脂肪酸结晶。有时三乙醇胺皂和膏霜在存放后变黄，主要由于杂质铁的存在，异丙醇胺盐较不易变色。

硬脂酸钠在常温下稍溶于乙醇和丙二醇，加热后完全溶解，冷却后制得凝胶状产物，它可用作棒状产品的凝胶剂和增稠剂。

用途　主要用作皂基、各种乳液和膏霜基体。硬脂酸钠乙醇凝胶、除臭剂等，应用也很广泛。

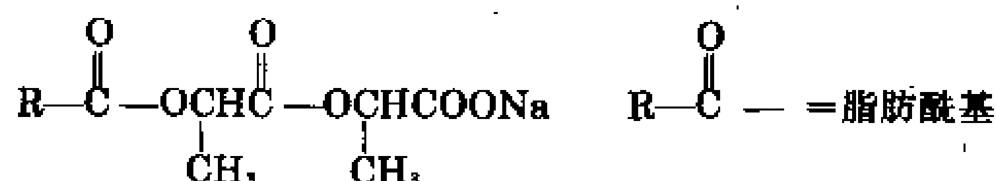
安全性　化妆品使用的脂肪酸是天然脂肪酸，对正常的健康皮肤不会引起不良反应。碱金属盐类略呈碱性，曾报道对某些人稍有刺激的感觉，可能是由于月桂酸存在引起的。

市售商品　市售皂粉为脂肪酸钠，精制的皂基(粉)是香皂的基质。

2. 酯化羧酸及其盐(Ester carboxylic acids and salts)[3,26]

酯化羧酸包括小部分二元或三元羧酸生成的单酯、多元羧酸双酯、羧酸与带羟基的羧酸反应生成的酯。这类表面活性剂的结构特点是羧酸基形成亲水性的阴离子，与酯连接部分为亲油基。酯基部分在接近中性条件下稳定，在较强酸性或碱性条件下会发生水解。目前，应用较广的是脂酰基乳酰乳酸盐(Acyl lactylates)[3,26]

结构式



物理和化学性质　酯酰基乳酰乳酸是蜡状固体，其盐类随脂肪酰基不同可以是液体、粉末或蜡状固体。它们对头发亲合力强，具有润湿剂和乳化剂的功能。表1－3－7列出市售的脂酰基乳酰乳酸盐的理化性质。天然表皮中含有约占质量分数为12%的乳酸盐，乳酸盐是皮肤天然保湿因素中重要组分之一。这类乳酸盐对皮肤和头发亲合性好，能有效地控制表皮pH值和适当的湿润性，也可用作O/W和W/O型乳化剂，能很好地与非离子和阴离子

表面活性剂匹配。它在配方中是多功能的，可提高护肤制品和发用制品的触感、分散性、滋润性和长效性等。它能产生一种平滑感，能降低矿物油的油腻感，它还具有优良的保湿作用，特别在低湿度时更显突出。

表 1-3-7 市售的几种脂酰基乳酰乳酸盐的理化性质

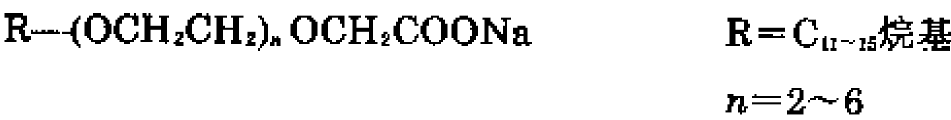
名　称 (R.I.T.A公司商品名)	外　观	熔点范围t/℃	酸　值	皂化值	色度<(Gandner标准)	含钠或含钙w/%	HLB值	同类产品商品名(厂家)
癸酰基乳酰乳酸钠 (Pationic 122A)	透明粘液	—	65~85	235~265	11	6.5~8.5		·
月桂酰基乳酰乳酸钠 (Pationic 138C)	蜡状固体	55~59	50~70	175~205	7	6.0~8.0	14.4	Pationic R-138c (Patterson)
硬脂酰基乳酰乳酸钠 (Pationic SSL)	淡褐色粉末	47~53	60~70	210~235	7	4.0~5.0	6.5	Crolactil SSL(Croda)
异硬脂酰基乳酰乳酸钠 (Pationic ISL)	w=100%活性物为透明粘液	—	60~70	205~225	8	4.5~6.5	5.9	Crolactil SISL(Croda) (HLB值6.5)
硬脂酰基乳酰乳酸钙 (Pationic CSL)	淡褐色粉末	45~55	50~65	192~230	8	4.3~4.8	5.0	Crolactil CSL(Croda)

用途　用作O/W型和W/O型膏霜和乳液的乳化剂及保湿剂。也用于浴油和香波等制品。

安全性　对皮肤作用很温和，不会引起刺激和过敏。在化妆品使用条件下很稳定。

3. 烷基聚氧乙烯醚羧酸钠(Sodium PEG-n-alkyl carboxylate)[3,8]

结构式



$$R-(OCH_2CH_2)_nOCH_2COONa \qquad R=C_{11\sim15}\text{烷基}, \quad n=2\sim6$$

物理和化学性质　这类表面活性剂是由脂肪醇聚氧乙烯醚或酚聚氧乙烯醚氧化后制得。制得的烷基聚氧乙烯醚羧酸具有较烷基羧酸低的pKa值，其水溶性与POE的链长有关。它可与部分阳离子表面性活剂和所有其他类型的表面活性剂匹配，其HLB值与POE链长和成盐的程度有关。

它的游离酸为软蜡状固体，钠盐比较硬。市售产品是水悬浮液或溶液。水溶液起泡性能很好。在一般化妆品使用的条件下，它的酸和盐是稳定的，和一般脂肪酸皂不同，它不受电解质和硬水的影响。表1-3-8列出Alcolac公司的烷基聚氧乙烯醚羧酸钠(Akypo RLM)的产品规格。

用途　主要作用乳化剂和乳液稳定剂，其他用途见表1-3-8和表1-3-9。

安全性　性质温和，对皮肤不会引起刺激和过敏。

表 1-3-8　　Alcolac公司烷基聚氧乙烯醚羧酸钠的规格指标

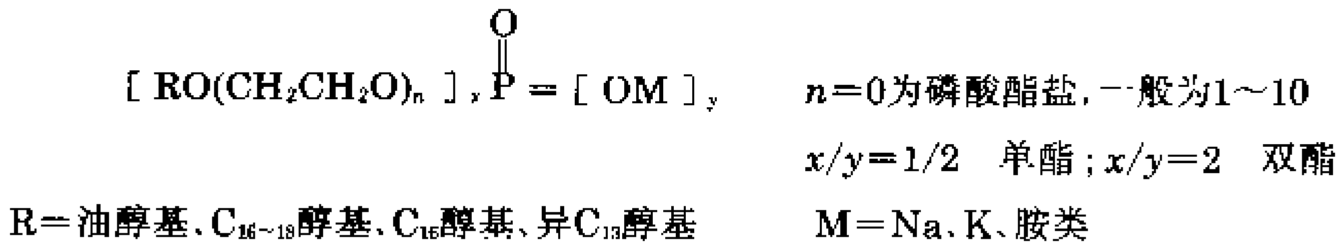
商品名	活性物w/%	EO数n/mol	HLB值	外观	用途
Akypo RLM－Q38	90	4	10.2	液体	低毒的乳化剂、悬浮剂，随pH值不同可作阴离子或非离子表面活性剂，用于护肤品，用后感觉好，耐电解质，刺激性低
Akypo RLM－45	90	5	11.0	液体	
Akypo RLM－100	90	10	14.8	液体	
Akypo RLM－130	90	13	15.9	液体	
Akypo RLM－Q38NV	22	4	27.2	液体	与所有表面活性剂匹配，可降低其刺激性，用于香波和护肤制品。它是温和的阴离子表面活性剂
Akypo RLM－45NV	22	5	28.0	液体	
Akypo RLM－100NV	22	10	31.8	液体	
Akypo RLM－130NV	22	13	32.9	液体	
Akypo RLM－160NV	22	16	33.6	液体	

表 1-3-9　　Sandoz公司的烷基聚氧乙烯醚羧酸及其钠盐规格指标和用途

名称（商品名）	外观	固体含量w/%	同类产品商品名（厂家）	用途
十三烷基聚氧乙烯醚－7－羧酸钠 (Sandopan DTC, DTC－100)	浅黄色胶冻状 透明黄色液体	75±2 70±2	Rewopol CTN(Rewo)	洗涤剂、乳化剂、湿润剂、增溶剂与阳离子表面活性剂匹配
十三烷基聚氧乙烯醚－7－羧酸 (Sandopan DTC Acid)	透明液体	90±2	Surfine TA(Finetex)	洗涤剂、乳化剂、湿润剂
$C_{12\sim15}$烷基聚氧乙烯醚－6－羧酸钠 (Sandopan DTC Linear P)	白色半透明半流动性胶冻	70±5		洗涤剂、乳化剂、湿润剂、增溶剂某些体系的增稠剂
$C_{12\sim15}$烷基聚氧乙烯醚－6－羧酸 (Sandopan DTC Linear P Acid)	透明液体	90±5		洗涤剂、乳化剂、湿润剂、油类增溶剂
月桂基聚氧乙烯醚－13－羧酸钠 (Sandopan LS－24)	透明至稍有混浊的液体	69±2	Miranate LEC(Miranol) Surfine WLL(Finetex)	温和洗涤剂、乳化剂、增溶剂用于婴儿香波和护肤用品
十三烷基聚氧乙烯醚－19－羧酸 (Sandopan JA－36)	透明至稍有混浊的液体	90±2		具有中等泡沫温和的表面活性剂、油类增溶剂、湿润剂
$C_{16\sim18}$烷基聚氧乙烯醚羧酸钠 (Sandopan RS－8)	白色浆状	70±2		乳化剂、增溶剂，可分散于水中
烷芳基聚氧乙烯醚羧酸钠 (Sandopan MA－18)	透明液体	90±3	Surfine AZI－A(Finetex)	洗涤剂、湿润剂、增溶剂、油溶性表面活性剂
十六烷基聚氧乙烯醚－13羧酸钠 (Sandopan KST)	固体	97±2		乳化剂、洗涤剂，用于棒状化妆品和皂类

三、磷酸单酯和双酯及其盐[27~31]

结构式



$[RO(CH_2CH_2O)_n]_xP(=O)=[OM]_y$ 　　$n=0$为磷酸酯盐，一般为1~10

$x/y=1/2$ 单酯；$x/y=2$ 双酯

R＝油醇基、$C_{16\sim18}$醇基、C_{16}醇基、异C_{13}醇基 　　M＝Na、K、胺类

物理和化学性质 这类表面活性剂一般为脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸单酯和双酯及其盐类。它的性质随着R基和M的不同以及EO数目的改变而变化。游离的酯类可以是固体或粘稠的液体，而它们的钠盐为固体。双酯的亲油性比单酯强，它们的亲油性取决于组成中醇基的性质和EO的数目，它们的盐类可溶于水，在有机溶剂中也有一定的溶解性。游离酯类在水中可分散，可溶于有机溶剂。市售商品多数是单酯和双酯的混合物，具有良好的乳化、润滑、抗静电、洗涤和缓蚀的作用。表1－3－10列出Mona公司Monafax系列烷基聚氧乙烯醚磷酸酯类产品的一些典型性质。表1－3－11列出Croda公司出品的化妆品常用的几种烷基聚氧乙烯醚磷酸酯产品规格和应用。

表 1-3-10　　Monafax系列烷基聚氧乙烯醚磷酸酯物化性质[27]

性　质	Monafax 785	Monafax 786	Monafax 831	Monafax 872	Monafax 939	Monafax 057	Monafax 060	Monafax 1214
外观(25℃)	透明至稍混浊粘性液体	透明至稍混浊粘稠液体	透明稠性液体	透明淡黄色液体	透明琥珀色液体	透明黄色粘稠液体	透明琥珀色粘稠液体	透明粘稠液体
亲油基	芳(族)基	芳(族)基	脂(族)基	芳(族)基	脂(族)基	芳(族)基	脂(族)基	脂(族)基
酸值*1 pH5.0~5.5	70±3	57±3	110±3	17±5	220±5	98±2	335±5	225±10
*2 pH9.5~9.8	125±6	95±6	175±6	95±5	335±10	165±15	617±5	430±10
pH值(w=10%溶液，25℃)	2.5	2.5	2.5	7~9	2.5	2.5	2.5	2.0
CMC(w/%)	0.011	0.0165	0.03	—	—	—	—	—
活性物含量w/%	100	100	100	50	100	100	100	100
含磷量w/%	4.09	3.15	6.42	6.16	13.09	5.8	18.20	12.5
水分w/% ≤	1.0	1.0	100	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
相对密度(25°/4℃)	1.12	1.09	1.08	1.35	1.04	1.20	1.34	1.21
可溶性：质量分数约为10%								
水	S	D	S	S	S	S	S	S
乙醇	S	S	S	D	S	S	S	S
过氯乙烯	D	D	S	I	S	S	I	S
乙二醇单丁醚	S	S	S	D	S	S	S	S
白矿油	I	I	S	I	S	I	I	D
煤油	I	I	S	I	S	I	I	I
干洗溶剂汽油	I	S	S	I	S	I	I	I
棉籽油	I	D	S	D	S	D	I	D
二甲苯	S	S	S	I	S	S	I	D
环烷油	D	D	S	I	S	S	I	D
次氯酸钠稳定性	不稳定	不稳定	不稳定	不稳定	不稳定	不稳定	稳定	稳定

注：S＝溶解，透明溶液，D＝悬浮或自乳化，I＝不溶，全部相分离

表 1-3-11　Croda公司的Crodafos系列烷基聚氧乙烯醚磷酸酯的规格和应用[28]

规　格		油醇醚磷酸酯二乙醇胺(POE3) Crodafos N3N(中性)	油醇醚磷酸酯二乙醇胺(POE10) Crodafos N10N(中性)	鲸蜡醇醚磷酸酯二乙醇胺 Crodafos SG(酸性)	鲸蜡醇磷酸酯二乙醇胺 Crodafos CDP(酸性)
外观		琥珀色凝胶状半固体	白色软固体	无色至淡黄色粘稠液体	白色粉末
颜色(Gardner)		—	—	<5	—
pH值(25℃)		5.5～7.0(w=3%溶液)	5.5～7.0(w=3%溶液)	1.5～2.5(w=2%溶液)	6～7(w=1%溶液)
酸值		100～125	67～88	75～95(游离磷酸w<1%)	230～255
碘值		43～48	26～30	<5.0	—
可溶性	水	溶	溶	溶	溶
	乙醇	溶	溶	溶	溶
	白矿油	稍溶	不溶	稍溶	不溶
	植物油	不溶	不溶	不溶	不溶
	油醇	稍溶	稍溶	稍溶	稍溶
	肉豆蔻酸异丙酯	稍溶	不溶	不溶	稍溶
用　途		乳化剂、增溶剂、洗涤剂、香波调理剂、胶凝剂、增稠剂，如香精增溶、香波、泡沫浴等制备	与Crodofos N3N相同	乳化剂、增溶剂、阻蚀剂、胶凝剂，香波调理剂，改善湿梳性能，有光泽、柔软、梳理性好。对两性表面活性体系有增稠作用	乳化剂、润湿剂、增溶剂、气雾制品的抗凝剂，用于膏霜和乳液作乳化剂可降低其粒子大小，增加其稳定性

用途　见表1－3－11。

安全性　以油醇为基础的烷醇醚磷酸酯是高渗透性的表面活性剂，对眼睛和皮肤有刺激，但其盐类同其它表面活性剂相比有显著的低刺激性及低毒性，LD_{50}值为1000mg/kg以上。

市售商品　除表1－3－10和表1－3－11所列商品外，还有Electrostripper　N、K(Kao);MarloporLNacid、Mo3　acid,T10Acid、T10Na(Hüls);Naxonac　510、600、610　690－70(Ruetgers－Nease);Concofac－105、140、610、690、925(Continental Chemical　Co);BH－65,BI－729、750,GB－520,LO－529,MC－470,RE－410,RM－410(GaF);Triton GR, Triton H, Triton QS(Rohm & Haas Co.);乳化剂－P(上海高维系统化优化公司);HR－S_1(辽宁省丹东化学厂);PK,PL乳化剂(黑龙江省哈尔滨宏伟助剂厂)。

四、磺酸及其盐

磺酸类表面活性剂与其他含硫表面活性剂的区别在于其分子存在化学上稳定的C—S键，通过C—S键与疏水基相连接，而硫酸盐是通过C—O—S键与疏水基连接，C—O—S键比C—S键易水解。磺酸是强酸，在化妆品和洗涤用品中只应用磺酸盐类。

1. 羟乙磺酸酯钠盐　(Sodium acyl－isethionate)[3,9,32]

结构式



物理和化学性质　羟乙磺酸酯是羟乙磺酸与天然脂肪酸的酯化产物。羟乙磺酸是强酸，它的酯的水溶液在接近中性时稳定，当pH值偏离中性范围时会发生自动水解。羟乙磺酸酯钠盐是固体，市售产品为粉末或片状，也有呈胶粘状或浆状液体。Croda公司的产品

Cronate C，为白色粉末，略带椰子气味，相对密度(25°/4℃)0.472，活性物含量质量分数为≥80%，游离脂肪酸质量分数为≤8%，含水量质量分数为≤2%。有优良洗涤和润湿能力，泡沫丰富，对皮肤温和，耐硬水，气味低，含盐量低，可与肥皂匹配。

用途　对皮肤和粘膜刺激性远比硫酸酯盐、其他大多数烷基磺酸酯盐和肥皂低，用于药用香波和经常洗头使用的香波、泡沫浴、牙膏、剃须泡沫、洗面奶和沐浴香波等，也用于制造香皂。

安全性　已反复证实羟乙磺酸酯钠盐对皮肤特别温和。

市售商品　Cronate C(Croda), Tauranol I－78,I－78－6(Finetex),Jordan C1 (Jordan chemical Co), Fenopon AC－78(Rhône－Poulenc),Hostapon SCI (Hoechst), Elfan AT84,AT84C(Akzo)。

2. 烷基苯磺酸盐(Alkylaryl sulfonates，简写LAS－Na)[3,9,33~35]

结构式



物理和化学性质　烷基苯磺酸是由烷基苯磺化后制得。烷基链长由C_3～C_{20}，一般是以C_{12}为主体的C_{12}～C_{15}的混合烷基。长链烷基苯磺酸盐有很好的泡沫和润湿作用，而短链的烷基苯磺酸盐发泡作用不好，但也能降低表面张力，能增加其他表面活性剂在无机盐存在下的溶解度。这种性质称为水溶性助长剂，在重垢液体洗涤剂中很重要，在化妆品中应用较少，但也用于降低含表面活性剂产品的浊点，随之粘度也会下降。随着其烷基碳链增长，亲水性和润湿性下降，去污能力、发泡作用和乳化能力上升。去污能力在C_{18}时达到高峰，C_{10}以下去污力是微乎其微的；乳化能在C_{14}时达到高峰，超过C_{16}是油溶性产物。直链烷基苯磺酸盐(LAS盐)和支链烷基苯磺酸盐(ABS盐)性能也有所不同，特别是LAS比ABS易于生物降解。综合以上性质，作为洗涤剂用烷基苯磺酸盐还是以直链的十二烷基苯磺酸钠为最佳，它水溶性好，钙和镁盐也具有水溶性，可耐硬水；钠盐在电解质存在下(如NaCl、Na_2SO_4)也有相当的溶解度，在热酸或碱中不水解；在织物、餐具和蔬菜上吸附残留量低，漂洗性好。

烷基苯磺酸盐也具有某些抑菌和杀菌的特性以及令人感兴趣的药理效能。十二烷基苯磺酸钠和其它阴离子表面活性剂都具有抗金球菌的特性，洗涤过程中被织物吸附的LAS也是一种有效的抑菌剂，其杀菌和抑菌机理可能是表面活性剂造成细胞组分的渗漏所致。

烷基苯磺酸是深棕色粘稠液体，溶于水，用水稀释或用碱中和产生热。相对密度(20°/4℃)1.05，粘度(20℃)1.9Pa·s。表1－3－12列出烷基苯磺酸的质量规格，表1－3－13列出Albright & Wilson公司和Ruetgers－Nease公司烷基苯磺酸质量规格。

表 1-3-12　　GB8447—87国产烷基苯磺酸质量规格

项　目		优级品	一级品	二级品
烷基苯磺酸含量w/%	≥	97	96	96
游离油含量w/%	≤	1.5	2.0	2.5
硫酸含量w/%	≤	1.5	1.5	1.5
klett色泽/%	≤	35	50	100

表 1-3-13　　外国厂家生产的烷基苯磺酸的质量规格

项　　目	Naxel AAS-98S (Ruetgers-Nease)	Nansa 1863 (Albright & Wilson)	Unisan BSA(支链) (Albright & Wilson)
外观(20℃)	透明深棕色粘稠液体	透明深棕色粘稠液体	透明深棕色粘稠液体
活性物含量w/%	96	96±1(M_r* : 323)	96±1(M_r : 326)
游离油含量w/%	2.5	<2.5	<2.5
游离硫酸含量w/%	1.3	<1.5	<1.5
水分w/%	0.5	<1.0	<1.0
酸色泽/%(w=5%酸, Klett)	<70	—	—
粘度γ/mm²·s⁻¹(37.8℃)	478	—	—
相对密度(40.56℃)	1.057	—	—
同类产品商品名	Nansa 1863, Unisan LSA(Albright & wilson); Neopelex FS(Kao); Bio-Soft S-100, S-130, stepantan H-100(Stepan); Cycloryl ABSA(Alcolac)		

* M_r 为中等相对分子质量

表 1-3-14　　市售的烷基苯磺酸盐的质量规格和应用[84,85]

项　　目	十二烷基苯磺酸钠 Nansa 1856 (Albright & Wilson)	十二烷基苯磺酸钠 (金陵石化公司烷基苯厂)	十二烷基苯磺酸三乙醇胺盐 Unisan TS 6053 (Albright & Wilson)	十二烷基苯磺酸异丙胺盐 Naxel AAS Special3 (Ruetgers-Nease)
外观(20℃)	白色至淡黄色浆状液	乳白色浆状液	琥珀色透明的粘稠液体	琥珀色液体
粘性(20℃)	易流动的液体	—	易流动的液体	—
活性物含量w/%	56.0±1.0(M_r : 345)	>40	60±1(M_r : 470)	95
游离油含量w/% <	1.5	2.5	1.5	很低
硫酸根离子w/% <	2.0(硫酸钠含量)	—	1.4	—
氯离子w/% <	—	—	0.7	—
pH值(w=2%溶液)	8.5±1.0	7~9	7.0±0.5	—
性质和应用	溶于水和乙醇，不溶于有机溶剂。去污、润湿、发泡、乳化和分散性能都很好。在较宽的pH值范围内稳定。与AES等表面活性剂复配，可改善泡沫性能和发泡能力，添加泡沫浴剂中作为发泡剂。主要用于洗衣粉和洗洁精及其他家用和工业用洗涤剂		溶于水和甲醇，不溶于苯、二甲苯和棉籽油。有优良的洗涤和润湿作用。对皮肤刺激作用较其他碱金属烷基苯磺酸盐温和。用作香波的基体、泡沫浴剂和其他家用洗涤剂，常与其他表面活性剂匹配使用	油溶性表面活性剂，完全溶于煤油、乙醇、松油、石油溶剂、含氯溶剂和芳香族的溶剂。质量分数为2%煤油溶液可将质量分数为1%的水溶解产生透明微乳液，利用这种性质可从油性金属表面将水除去。用于气雾制品的乳化剂
市售同类商品名	Witconate 90、1240、1250、1260、TDB (Witco); Cycloryl DDB-40 (Alcolac); Naxel AAS-45S(Ruetger-Nease); Neopelex No. 25, 6, Neopelex F-25, 65(Kao); Bio-Soft D-40、53、62, Nacconol 40G, 90G (Stepan)		Witconate-60T, 93S (Witco); Cycloryl DDB 60T (Alcolac); Naxel AAS-60S (Ruetger-Nease); Marlopon AT50(hüls) Bio-Soft N-300(Stepan)	Cyclorgl DHB 93A (Alcolac)

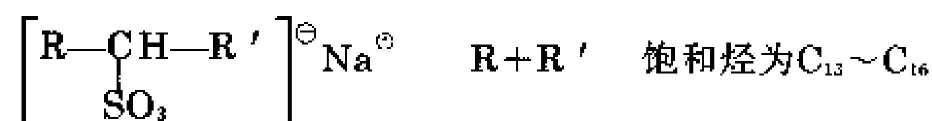
表1-3-14列出市售的烷基苯磺酸盐的质量规格和应用。

用途　长链烷基苯磺酸盐主要用于各类洗涤剂，在化妆品中应用不很广泛，它们的去污力太强，以致洗后的头发和皮肤留下干和粗糙的感觉。如与其他表面活性剂复配可用于洗涤类化妆品，如泡沫浴剂和抗脂溢性皮炎制品。

安全性　能把脂质从皮肤除去，对皮肤有中等刺激性，使用三乙醇胺盐较温和，复配可降低刺激性。

3. 烷基磺酸盐(Alkyl sulfonates or paraffin sulfonates，简称SAS)[3,30,36]

结构式



物理和化学性质　也称仲链烷基磺酸钠(Secondary Alkane Sulfonate)，由直链烷烃(石油烷烃)磺氧化制得。它易溶于水，16℃溶解度质量分数约为16%，-5℃为16%，与AES复配可降低其浊点。其润湿能力和降低表面张力作用都优于LAS，脱脂能力与LAS相近，起泡能力在水的硬度不大时和LAS相当，但在330mg/kg$CaCO_3$硬度时优于LAS，对电解质的容忍度较高。在次氯酸等氧化剂存在下有极好的稳定性，适用于配制含氯的漂白杀毒洗涤剂。表1-3-15列出hüls公司Marlon系列烷基磺酸钠理化特性和用途。

表 1-3-15　　hüls公司Marlon系列烷基磺酸钠理化特性和用途

项　目	Marlon PS30	Marlon PS60	Marlon PS65	Marlon PF40 (SAS/AES)
外观	淡黄色透明液体	淡黄色可流动的浆状物	淡黄色可流动的浆状物	淡黄色透明液体
活性物含量w/%	29.5~30.5	59.5~60.5	64.5~65.5	39~40
未硫酸化物w/%	<0.5	<1	<1	--
二磺酸盐和聚磺酸盐w/%	约3	约6	6~7	—
透明点t/℃	<26	-	—	<15
Na_2SO_4含量w/%	<1.25	<2.5	<3	约1.3
pH值(w=1%水溶液)	7~8	7~8	7~8	7~8
粘度η/mPa·s(25℃)	<300	—	--	<2000
用　途	用于香波、泡沫浴剂和淋浴液体皂，与AES复配改善起泡能力			用于香波、泡沫浴剂、发泡和洗涤能力好，耐硬水
同类产品商品名	HostapurSAS-30 (Hoechst)	HostapusSAS-60 (Hoechst)	HostapusSAS-93 (Hoechst)、含量质量分数为93%片状	

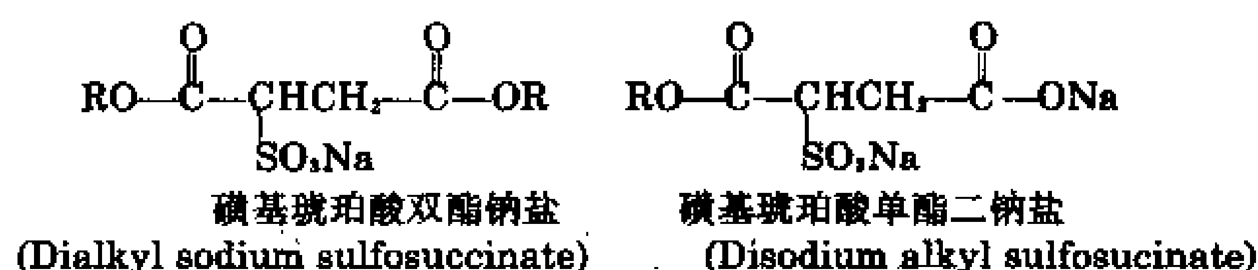
用途　SAS的制造工艺较简单，产品稳定性好，刺激性低，去污性能好，易于生物降解。生产方法主要是德国Hoechst公司发展的水光法磺氧化工艺，目前，世界SAS的生产能力约为10万t，它是一种很有发展前途的表面活性剂。具体用途见表1-3-15。

安全性　对皮肤无致敏作用，质量分数为1%溶液皮肤(兔)敷贴试验和急性眼刺激试验为稍有刺激性，埃姆斯(Ames)诱变性筛选试验为不可诱变，急性经口毒性LD_{50}(鼠)2250mg/kg。

市售商品　国外商品见表1-3-15。SAS(河北轻工化学总厂)。

4. 磺基琥珀酸酯(Sulfosuccinates)[37~42]

结构式

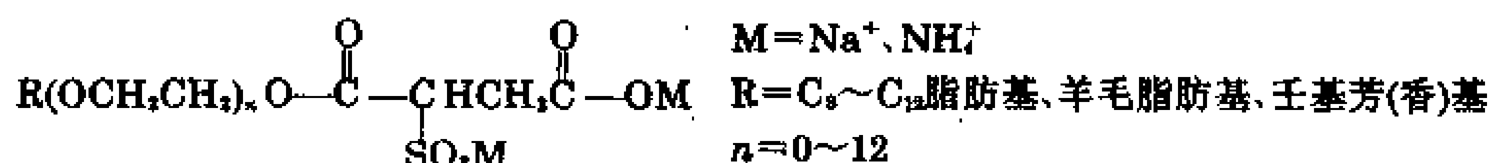


磺基琥珀酸双酯钠盐 (Dialkyl sodium sulfosuccinate)　　磺基琥珀酸单酯二钠盐 (Disodium alkyl sulfosucinate)

磺基琥珀酸酯盐是一类磺基琥珀酸［$HOO-CH_2-CH(SO_3H)—COOH$］的衍生物，从不同角度命名，这类衍生物可以看作为磺酸酯、羧酸、酯类或酰胺等。双酯不是良好的发泡剂，且溶解度低，不温和，然而，在很低的浓度下，它是很强的润湿剂，主要用作工业表面活性剂。单酯广泛地应用于各类化妆品，作用极其温和，是好的发泡剂。单酯按其特性不同可分为脂肪醇型和酰胺型二大类。

(1) 脂肪醇基磺基琥珀酸酯盐

结构式



$M=Na^+、NH_4^+$
$R=C_8\sim C_{12}$脂肪基、羊毛脂肪基、壬基芳(香)基
$n=0\sim 12$

① 月桂基磺基琥珀酸酯铵盐

物理和化学性质　淡黄色的液体，活性物含量质量分数为40％，相对密度(25°/4℃) 1.07，溶液($w=1.0\%$)pH值5.5。它有良好的发泡性能，容易冲洗，洗后留下软滑感觉。在pH 4～8范围内稳定，在强碱或强酸介质中会发生水解，在化妆品配方中应保持pH<7，以防止释放出氨。它可与阴离子、非离子和两性表面活性剂匹配，与阳离子表面活性剂只在有限范围内匹配。

用途　主要用于温和高泡香波、沐浴制品和洗手剂。对皮肤和眼睛很温和，适于每天洗发用香波，容易漂洗干净，洗后头发松软易于梳理。

安全性　质量分数为10％溶液不会引起首次皮肤刺激，对眼睛刺激性很低。100％生物降解。

市售商品　Monamat LNT－40(Mona);Incrosul LSA(Croda),Mackanate LA (Mcintyre Chemical Co.)。

② 月桂基磺基琥珀酸酯钠盐

物理和化学性质　活性物含量质量分数为40％的为白色浆状物，活性物含量质量分数为80％的为白色的细粉。溶液($w=10\%$)pH值6.9。在常温条件下，很稳定。在高浓度(如$w=1.0\%$活性物)发泡性能与十二烷基硫酸钠(SLS)相近，在低浓度($w=0.01\%$活性物)时其发泡性能远比SLS好。它不刺激皮肤，用后有类皂和类滑石粉的柔滑感觉。

用途　用于香波、泡沫浴、手用和体用液体皂以及剃须膏等。作为粉剂添加于皂类和粉类洗涤制品中。用于地毯洗涤剂，其干后脱落很易用吸尘器吸走。

安全性　质量分数为10％溶液对眼睛刺激性很低，不会引起皮肤刺激，急性经口毒性 LD_{50} 5.0g/kg。

市售商品　monamate LA－100(Mona);Incrosul LS(Croda);Pelex OTP, TR, CS,

TA(Kao);Aerosol 18, 19, 501(American Cyanamid);Cycopol SBF12(Alcolac, Inc.); Mackanate LO, LO－100(Mcintyre Chemical Co.);琥珀酸酯－201,203(辽宁省丹东化学厂)。

③ 月桂基聚氧乙烯醚磺基琥珀酸酯二钠

物理和化学性质　随乙氧基数目和活性物含量不同，呈无色透明的液体至淡黄色浆状物。表1－3－16列出几种市售的脂肪醇聚氧乙烯醚磺基琥珀酸酯二钠盐的理化性质和应用。

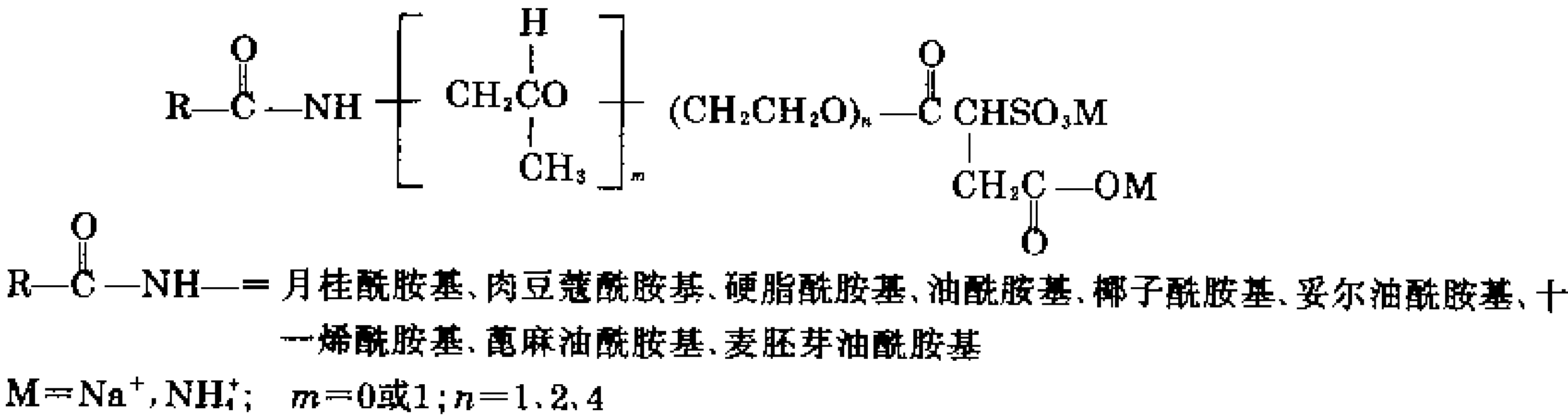
表 1－3－16　几种市售的脂肪醇聚氧乙烯醚磺基琥珀酸酯二钠盐的理化性质和应用

项　目	PEG－3月桂基磺基琥珀酸酯二钠 Marlinat SL 3/40	PEG－6月桂基磺基琥珀酸酯二钠 Aerosol A－102 (American Cyanamid)	PEG－10壬基酚磺基琥珀酸酯二钠 Aerosol A－103 (American Cyanamide)
外观	无色透明液体	无色至淡黄色透明液体	无色至淡黄色液体
活性物含量w/%	32～34	30	35
相对密度(25°/4℃)		1.08	1.09
粘度η/mPa·s	约500(20℃Brookfield)	40(25℃)	170～190(25℃)
凝固点t/℃	12(透明点)	－4	－9
用　途	主要用于香波、泡沫浴、淋浴泡沫和液体皂。对皮肤作用温和，适用于婴儿和儿童用产品。特点为高泡、低刺激、色浅。质量分数为1%溶液pH6.5～7.5，一般产品含质量分数为1%Na_2SO_4	用于膏状和乳液香波，作用温和，有调理作用。低泡，有较好乳化能力和分散能力，也可作为增溶剂	用于乳化剂、增溶剂和润湿剂，能有效降低表面张力
同类产品商品名	Incrosul LTS(Croda) Stepan－Mild SL3(Stepan) Alconate L－3(Alcolac, Inc.) Jordawet DSLES (Jordan Chemical Co.) Schercopol LPS(Scher Chemicals Inc.) MES (3EO)(上海大康家用化学品厂) MES－A30(上海高维系统化优化公司)	Incroda LAFS(Croda) Cyclopol SB5(Alcolac, Inc.) Mackanatel (McIntyre Chemical Co.) SM－30,35,40(河北邢台市日化厂)	

安全性　对皮肤作用温和，与同样含3摩尔环氧乙烷的AES相比，对皮肤的急性刺激为1.5，而AES高达4.7，也比甜菜碱和氧化胺类表面活性剂的刺激性低。

(2) 酰胺型磺基琥珀酸酯盐

结构式



R—C(=O)—NH— ＝ 月桂酰胺基、肉豆蔻酰胺基、硬脂酰胺基、油酰胺基、椰子酰胺基、妥尔油酰胺基、十一烯酰胺基、蓖麻油酰胺基、麦胚芽油酰胺基

$M = Na^+, NH_4^+$;　m＝0或1；n＝1、2、4

① PEG－2油酰胺基磺基琥珀酸酯二钠盐(Disodium oleamido PEG－2

sulfosuccinate)

物理和化学性质 淡黄色液体，活性物含量质量分数为30%～34%，相对密度(25°/4℃)1.06，质量分数为1%溶液pH值5.6。它在pH4～8范围内稳定，在强酸和强碱介质中不很稳定。可与阴离子、非离子和两性表面活性剂匹配，与阳离子表面活性剂在有限范围内匹配。它是很好的增稠剂，适当添加无机盐可增加其粘度，它出现粘度峰值的盐量和加入月桂基硫酸钠相近为质量分数为1%～2%。它对皮肤和眼睛都产生刺激性，极其温和，当它和其他表面活性剂复配时，还可降低其刺激性。它的发泡性能良好，产生致密稳定的泡沫，在皂类和硬水共存的溶液中能增加泡沫的稳定性。表1－3－17列出一些磺基琥珀酸酯与其他常用表面活性剂某些性能的对比。

用途 应用较广的磺基琥珀酸酯盐有月桂基聚氧乙烯醚磺基琥珀酸酯二钠(DLES)、PEG－2油酰胺基磺基琥珀酸酯二钠、椰子酰基乙醇酰胺磺基琥珀酸酯二钠和椰子酰基异丙醇酰胺磺基琥珀酸酯二钠。主要用于极温和的婴儿香波、泡沫浴剂、淋浴制品和调理型香波。这类表面活性剂也是目前市售的、价格最低的特殊用途的表面活性剂之一。如果以SLS价格为1.0作标准，DLES为1.0，AES为0.7，AOS为0.7，月桂酰肌氨酸钠为1.8。DLES价格虽与SLS相近，但远较SLS温和，利用它们复配物可制得成本较低的温和产品。

表 1-3-17 一些磺基琥珀酸酯盐与其他常用表面活性剂某些性能的对比

表面活性剂	Draize一次皮肤①刺激指数 (w=10%活性物)	平均Draize眼睛②刺激得分 (w=10%活性物)	1min后泡沫体积 V/ml③
PEG－2油酰胺基磺基琥珀酸酯二钠 (Monamat OPA－30)	0.5	0.0	97
月桂基磺基琥珀酸酯二铵 (Monamat LNT－40)	0.0	1.0	94
月桂基磺基琥珀酸酯二钠 (Monamate LA－100)	0.0	3.0	94
椰子酰基异丙醇酰胺磺基琥珀酸酯二钠 (Monamate CPA－40)	0.5	1.0	72
椰子酰基异丙醇酰胺磺基琥珀酸酯二钠 (Monamate C－1142)	0.0	6.0	68
月桂基硫酸酯钠盐(SLS)	4.0	15.0	97
α－烯基磺酸钠(AOS)	3.0	12.0	90
月桂酰肌氨酸钠	1.5	12.0	77

注：① Draize一次皮肤刺激指数：0—没有刺激，0.1～0.9—稍有刺激的可能，1.0～1.9—有缓和刺激的可能，2.0～2.9—有中等刺激的可能，3.0～4.9—有严重的刺激的可能，5.0和5.0以上有一次皮肤刺激

② 平均Draize眼睛刺激得分：3只兔，1、2、3、4和7天的平均得分

③ 用圆筒摇动法，100mg/kg硬度、质量分数为1%活性物浓度条件下

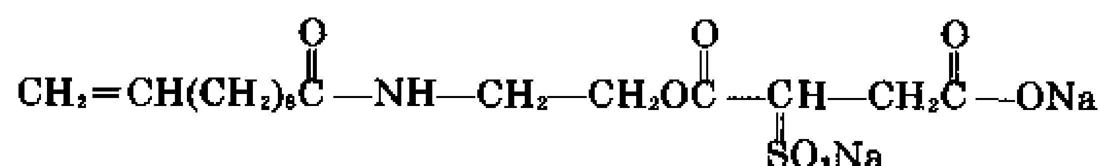
安全性 对皮肤和眼睛的刺激性很低，可参见表1－3－17数据。急性经口毒性LD_{50}>5.0g/kg。它们生物降解性好。

市售商品 Monamate OPA－30，OPA－100，CPA－40，CPA－100，C－1142(Mona Industries，Inc.)；Fizul MD－318C(Finetex)；Incrosul LMA，LMS，OMS(Croda)；

Cyclopol SBG280, Alconate LEA, CPA (Alcolac, Inc.);Jordawet DMDS(Jordan Chemical Co.);Mackanate ODT, OM, OP, RM (McIntyre Chemical Co);Schercopol LPS, CMIS－Na, OMS－Na, OMES－Na(Scher Chemical, Inc.);Emcol 1655, 3780, 4100M, 4161L(Witco Corp)。

② 十一碳烯酰基单乙醇酰胺磺基琥珀酸酯二钠盐(Disodium undecylenamido MEA sulfosuccinate)

结构式



物理和化学性质 市售商品[如Empicol SEE(Albright & Wilson)]为琥珀色液体，相对密度(20°/4℃)1.1，粘度(20℃)30mPa·s，固体含量质量分数为41.0%±2.0%，水含量质量分数为59.0%±2.0%，氯化钠含量质量分数为≤1.5%，pH值(质量分数1%水溶液)5.0～6.0。它能广泛地与阴离子、非离子和两性表面活性剂匹配。它是一种多功能的表面活性剂，对细菌和真菌有较强的杀菌和抑菌活性，如对皮肤芽胞菌属有抑制作用。它还具有止痒、去头屑的功能。

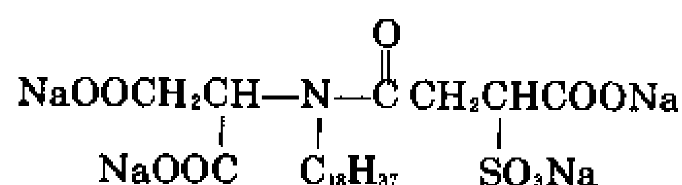
用途 用作防霉菌和细菌的添加剂，用于去头屑香波，有止痒作用的体用乳液，也较广泛用于医药制剂。一般用量质量分数约为2%。

安全性 LD_{50}>10g/kg，属无毒级，美国药典已列入可广泛使用于医药制剂。

市售商品 Empicol SEE(Albright & Wilson);Cyclopol SBU－185(Cyclo Chem, Corp);Emery 5330(Emery);Mackanate UM(McIntyre);Rewocid SBU185 (Rewo Chemical Group);十一烯基酰胺MEA磺化琥珀酸钠盐(上海大康家用化学品厂)。

③ *N*－(1,2－二羧乙基)－*N*－十八烷基磺化琥珀酰胺酸四钠[Tetrasodium *N*－(1,2－Dicarboxyethy) *N*－Alkyl(C_{18}) sulfosuccinamate]

结构式



物理和化学性质 市售商品(如Monawet sno－35)为浅琥珀色透明液体，色泽8 (Gardner)，固体总量质量分数为35%，水含量质量分数为65%，相对密度(25°/4℃)1.14，酸值2.0，碘值0.5，pH值(w=1%水溶液)7.5，凝固点7.3℃，临界胶束浓度(CMC)(按100%活性计算)质量分数为0.06%。溶于水，不溶于有机溶剂。耐碱稳定性高。在高浓度的磷酸盐、硅酸盐和其他无机盐存在下很稳定。在室温下润湿能力不强，但在高温(50～70℃)润湿能力很强。它有很强增溶作用，能增加皂类、磺化油和其他表面活性剂对碱、无机盐和酸的容忍度。在25℃时CMC浓度下(w=0.06%)表面张力0.042N/m。pH值7～8范围内，活性物质量分数为1.25%和2.50%，其钙离子的容忍度分别为500mg/kg和1500mg/kg。在电解质、树脂、颜料和硅氧烷存在下也能发挥其乳化剂的功能。它能降低皂类和其他相似性质体系的粘度，在多种表面活性剂体系中可用作抗凝剂。用于洗涤剂其作用较温和，不会引

起过分脱脂。

用途　主要用于香波、泡沫浴、皮肤清洁剂和洗手皂，也作为乳化剂用于膏霜和乳液，使其质地柔滑和易于分散。其他工业也有很广泛的应用，它是一种多功能的表面活性剂。

安全性　急性经口毒性十分低，在工业上使用时，不慎吸入少量，也不会引起问题。直接与皮肤接触不会引起刺激和过敏，与眼睛接触会引起轻度的刺激，用水立刻冲洗后会复原。

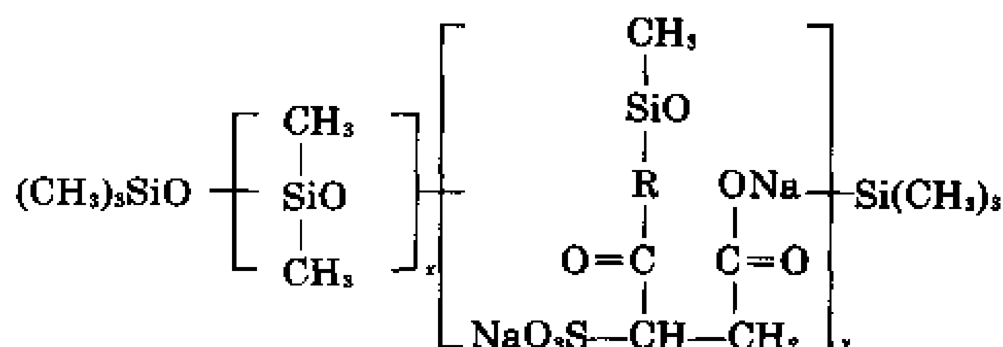
市售商品　Monawet SNO－35(Mona);Aerosol 22(American Cyanamid);Rewopol B2003 (Rewo Chemical Group);Alconate 2CSA(Alcolac, Inc.)。

(3) 新发展的磺基琥珀酸酯

过去几年，由于磺基琥珀酸酯具有的突出的温和性，使其在许多专门领域中获得应用，如外科手术清洗、婴儿清洗剂、老年人清洗剂、医院清洗剂和杀菌清洗剂等。市场的需求使磺基琥珀酸酯表面活性剂的品种及生产工艺方面有了一些新的进展。开发出某些有特殊应用的新品种。

① 二甲基硅多醇磺基琥珀酸酯二钠(Disodium dimethicone copolyol sulfosuccinate)[43]

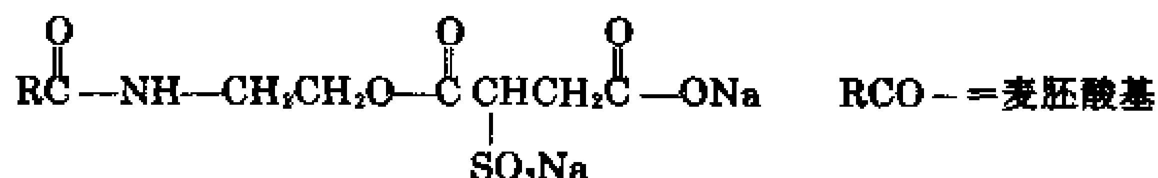
结构式



它结合了硅酮的性质和磺基琥珀酸酯的温和性。已发现，它在降低AES的眼刺激性方面比其他磺基琥珀酸酯更有效。它还有优异的皮肤温和性，比较各种表面活性剂在质量分数为15％浓度时的皮肤刺激性，它几乎完全无刺激，Draize眼睛刺激分值为零，这是罕见的。它的钾、三乙醇胺或铵盐类也是极温和的。它是水溶性、温和的表面活性剂，有增泡作用。主要用于低刺激的婴儿香波、泡沫浴、隐型眼镜清洁液和其他个人护理制品。市售商品SS－154－100(Siltech)。

② 麦胚磺基琥珀酸酯(Disodium wheat germ MEA sulfosuccinate)[44]

结构式



它是由含有丰富的维生素E的麦胚油衍生的，由于麦胚油、脂肪酸或脂肪醇具有极好的滋润性能，又来自天然植物，同时，具有磺基琥珀酸酯的特性。它主要用于调理香波、滋润性沐浴制品和其他个人护理用品。市售商品Mackanat WG, WGD(McIntyre)。

5. α－烯基磺酸盐(Alpha olefin sulfonates,简称AOS)[45,46]

α－烯基磺酸盐，是不同化学组分的复杂混合物，其主要成分是羟烷基磺酸盐、烯基磺酸盐和二磺酸盐，也包含这些组分的一系列异构体。1990年,AOS在家用产品中的世界消费量6.9万t。并有逐步增长的趋势。由于它具有一系列独特的性能，有评论认为，它可能成为继肥皂和直链烷基苯磺酸钠之后的第三代表面活性剂。

物理和化学性质　市售AOS通常有液体($w=30\%\sim40\%$ 活性组分)、膏状($w=68\%\sim70\%$ 活性组分)和喷雾干燥粉体(活性组分$w=90\%$ 以上)。未磺化物量质量分数<2%，无机盐(主要是Na_2SO_4)质量分数<2.5%。典型产品烯基与羟烷基磺酸盐之比为65～70/30～35，二磺酸盐含量质量分数约为5%，所含1，4－磺内酯<50mg/kg，1,3－磺内酯低于气液色谱的检出极限。一般烯烃碳链长度为$C_{14}\sim C_{16}$，其各种性能如降低表面或界面张力的能力、润湿作用、发泡和去污能力较好。在有皮脂存在时，AOS发泡能力比AES和SLS略高，在与月桂基二乙醇酰胺(LDEA)复配时，AOS：LDEA＝90：10发泡和去污能力最佳。AOS使肥皂克拉夫特点下降，与皂共增溶，可减少不溶性皂的损失。AOS能与主要的阴离子、非离子表面活性剂配伍，并具有协同效应。AOS与沸石相容性最好。与LAS相比AOS显著改善残留酶活性。AOS与皮肤及眼睛相容性极好，极耐硬水离子。

用途　在日本和美国已较广泛地用于温和香波、泡沫浴和香皂，也用于块状洗涤剂和液体洗涤剂。有专利用AOS作牙膏发泡剂的。

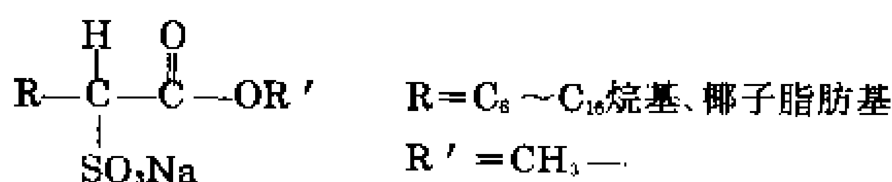
安全性　已有大量的AOS短期与长期安全性试验数据，结果表明，目前制造的AOS是化妆品领域的安全组分。AOS急性经口毒性(鼠)LD_{50}为2.6～2.8g/kg，毒性低于常用于配制牙膏的SLS。浸泡法与上臂涂斑试验结果表明，AOS的刺激性明显低于LAS，比化妆品和个人护理用品常用的SLS还温和。

市售商品　Bio Terge AS－40,AS－90(Stepan); Conco AOS－40, AOS－90F (Continental Chemical Co.);Desonate AOS(Desoto Inc.);1416 AOS (Ethyl Corp.); Witconate AOS(Witco Corp.);リポラン AO(狮子油脂)。

6. 其他磺酸盐

(1) α－磺基甲酯(Alpha－sulfo methyl esters,简称MES)[47～49]

结构式



物理和化学性质　透明黄色液体，市售商品活性物含量质量分数为37%～39%。MES降低表面张力的作用与AES和LAS相近。在较低水硬度，MES似乎不是很好的润湿剂，但$CaCO_3$含量300mg/kg时润湿能力与常用表面活性剂相当。水硬度允许极限(活性物$w=0.1\%$)为900mg/kg，AES900mg/kg，LAS125mg/kg。发泡作用与AES和LAS差不多，但泡沫持久性略为逊色。MAS有很好的加溶作用，可作AES的降粘剂。毒性极低，无明显刺激，吸湿性小。生物降解性好。

用途　MES可利用椰子油、棕榈油、棕榈仁油或牛油作为原料，Stepan公司改进了

加工和制造工艺，使MES可能成为一种新的、常用的表面活性剂的代用物。MES主要用作家用洗涤剂，如衣用洗涤剂、餐具洗涤剂、细纹织物洗涤剂、地毯洗涤剂、喷雾清洗剂、泡沫浴和香波等。用MES配制香波洗后头发鳞片基本完好、残留污点少，梳理性好。也可用于牙膏作发泡去污剂。

市售商品　Alpha－Step ML－40,MC－48,ML－A(Stepan)。

(2) 磺酸盐类水溶助长剂[50]

这类表面活性剂可增加有机物在水或盐水溶液的溶解度，也可使不溶于水的有机物，如染料、油类溶解，工业上称为水溶助长剂(Hydrotrope)。包括甲苯磺酸钠、钾和铵，二甲苯磺酸钠和铵，异丙苯磺酸钠和铵。主要利用它们良好的加溶作用，作为粘度调节剂、偶合剂。它们能降低溶液的雾点，防止盐析，改进溶液的稳定性，提高其他表面活性剂对盐的容忍度，它们还可防止粉末结块。在化妆品中主要用作加溶添加剂。表1－3－18列出Rütgers公司Naxonate系列水溶助长剂的典型性质。

表 1－3－18　　Naxonate系列水溶助长剂的典型性质

名　称 (商品名)	活性物 含量w/%	结晶温度 t/℃	颜色*/ %T	醇不溶 物w/%	粘度γ/mm²·s⁻¹ (38℃)	密度ρ/ lb(usgal)⁻¹**
二甲苯磺酸钠 (Naxonate 4L)	40	10	75	2.0	4.49	9.76
二甲苯磺酸钠 (Naxonate 5L)	50	30	70	2.5	8.79	10.0
甲苯磺酸钠 (Naxonate 4ST)	40	10	75	2.0	11.93	9.63
异丙苯磺酸钠 (Naxonate 45SC)	45	25	65	2.0	2.27	9.83
二甲苯磺酸钾 (Naxonate 4KT)	40	15	75	1.5	—	10.2
二甲苯磺酸钾 (Naxonate 5KT)	50	25	70	2.0	2.98	9.60
二甲苯磺酸铵 (Naxonate 4AX)	40	0	75	2.0	13.08	9.50

* 用22mm吸收池，相对于水的透射比

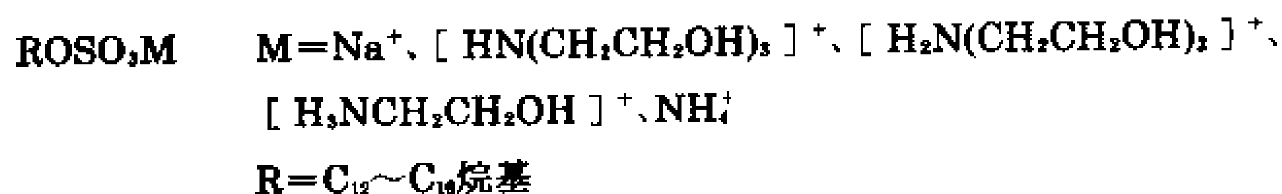
** 1lb/usgal＝119.826kg/m³

五、硫 酸 酯 盐

硫酸酯盐是硫酸单酯盐，它的亲水基团是通过一个氧，即C—O—S键与憎水基连接的。附加的氧，使硫酸盐基团的溶解性比磺酸盐好，但比磺酸盐中的C—S键易于水解。由于硫酸盐在酸性介质中对水解的敏感性，使其应用受到了某些限制。硫酸酯盐主要有两种类型。

1. 烷基硫酸酯盐(Alkyl sulfates,简称AS)[51,52]

结构式



$ROSO_3M$　　$M=Na^+$、$[HN(CH_2CH_2OH)_3]^+$、$[H_2N(CH_2CH_2OH)_2]^+$、$[H_3NCH_2CH_2OH]^+$、NH_4^+

$R=C_{12}\sim C_{16}$烷基

物理和化学性质　白色或淡黄色的液体，浆状物或粉末。表1－3－19和表1－3－20列出国内外厂家生产的一些AS的理化性能。其亲油基为伯醇，可以是天然脂肪醇和合成醇。碳原子少于10的脂肪醇亲油基在化妆品中应用很少，碳原子大于18的脂肪醇亲油基硫酸酯盐浊点低。其溶解度与成盐的阳离子有关，有如下的顺序：三乙醇胺盐＞铵盐＞钠盐＞钾盐。椰子油加氢所得的$C_8\sim C_{18}$醇中的C_{12}和C_{14}醇，是较理想的亲油基，它的硫酸酯盐具有溶解性、泡沫性和去污性的最好平衡值。$C_{12}\sim C_{14}$窄分布的脂肪醇硫酸酯盐应用也很广泛，它有很好的润湿作用，能产生丰富的泡沫。其溶液粘度的大小取决于成盐的阳离子、以盐形式存在的不纯物和未硫酸化的脂肪醇含量。

表 1-3-19　　　　国产烷基硫酸酯钠盐技术规格

项　目		大连油脂化学厂			上海合成洗涤剂三厂
		粉状椰子基硫酸酯钠盐		合成$C_{11\sim13}$醇硫酸酯钠盐	液体十二醇硫酸酯钠盐
		一级品	二级品		
活性物含量w/%	≥	60	58	57	30
不皂化物w/%	≤	2	3	4	3
无机盐w/%	≤	5	7	10	6
泡沫高度h/mm	≥	190	100	—	—
pH值(w=1%溶液)		—	8~9.5	7.5~9.5	7~9

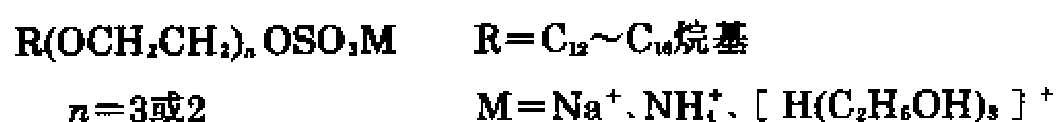
用途　用作O/W型乳化剂、润湿剂和悬浮剂。它是香波和皮肤清洁剂使用较广的表面活性剂之一。最常用的是月桂醇硫酸酯盐，其溶解性略差，倾向产生闪泡，一般与其他非离子或阴离子表面活性剂复配能增加泡沫的稳定性和粘度，并降低其对皮肤的脱脂能力。纯AS广泛用作牙膏的清洁剂、发泡剂和抗菌剂等，也用于气雾剂型剃须膏。月桂基硫酸钠本身具有某些抗微生物活性，它可用于医药油膏和乳液作乳化剂。在其他家用洗涤剂和工业用洗涤剂也有广泛的应用。

安全性　AS在高浓度和吸留在皮肤上时，有刺激性。它能促进皮肤对其他物质的渗透和使表皮组织脱脂。在化妆品使用条件下，AS是安全的。

市售商品　Empicol LM/T, LMV/T, LM45, LQ33/T/ZA, LX28/ZA(Albright & wilson); Emalo, 10power, Emal 2F paste, 40, TD, TD－L(Kao); Genapol CRT40 (Hoechst); Naxolate WA, WAG (Ruetgers－Nease); 国产K_{12}(大连油脂化学厂、上海油脂化学厂、上海合成洗涤剂三厂等)。

2. 烷基聚氧乙烯醚硫酸酯盐(Alkyl ether sulfates, 简称AES)[61,62]

结构式



$R(OCH_2CH_2)_nOSO_3M$　　$R=C_{12}\sim C_{16}$烷基

n=3或2　　$M=Na^+$、NH_4^+、$[H(C_2H_5OH)_3]^+$

物理和化学性质　市售AES一般为质量分数为25%～70%水溶液，其亲油基可以是天然醇，也可以为合成醇。平均乙氧基化程度为$n=3$，实际上是$n=1\sim4$的混合物。市售几

表 1-3-20　　Albright & Wilson公司烷基硫酸酯盐理化性质

项　目	十二烷基硫酸酯钠盐				十二烷基硫酸酯铵盐	十二烷基硫酸酯单乙醇胺盐	十二烷基硫酸酯三乙醇胺盐	十二烷基硫酸酯混合胺盐
	Empicol LM/T	Empicol LMV/T	Empicol LM45	Empicol LX28/ZA窄分布 C_{12}~C_{14}	Empicol AL30T/P/ZA	Empicol LQ33/T/ZA	Empicol TL40/T/ZA	Unisan MA64
外观(20℃)	白色粉末	白色针状固体	白色浆状物	淡黄色透明液体	浅琥珀色粘稠液体	浅琥珀色透明至乳浊粘稠液体	浅黄色透明可自由流动液体	草黄色至浅琥珀色混浊的易流动的液体
粘度 $\nu/mm^2 \cdot s^{-1}$(20℃)	—	—	—	自由流动液体	12000	<8000	<300	易流动液体
中等相对分子质量(M_r)	310	310	310	296	291	335	420	320
活性物含量 w/% ＞	93.0	89.0	45.0±1.5	29.0±1.0	28.5±1.0	33.5±1.0	41.0±1.0	64.0±1.5
游离脂肪酸 w/% ＜	—	—	—	1.5	1.8	1.5	1.7	3.0
未硫酸化物 w/% ＜	2.0	2.0	4.5	—	—	—	—	—
硫酸钠 w/% ＜	2.5	2.5	4.0	1.0	0.7(SO_4^{2-}计)	~0.3	1.0(SO_4^{2-}计)	4~5(SO_4^{2-}计)
氯化钠 w/% ＜	1.0	1.0	1.5	0.2	0.15(Cl^-计)	~0.4	0.2(Cl^-计)	1.2(Cl^-计)
pH值(w/%水溶液)	9.0~10.5(1%)	9.0~10.5(1%)	8.0~10.0(2%)	9.0±0.5(5%)	6.5±0.5(5%)	7.0(1%)	7.0±0.5(5%)	5.5~7.0(2%)

种AES产品理化性质列于表1－3－21。AES发泡性能良好，但泡沫密度和体积略为不如AS。AES浊点比AS低。有较好的水溶性，在一般pH值范围内是稳定的，但在强酸或强碱的条件下，会发生水解。AES与烷基醇酰胺和甜菜碱等两性表面活性剂复配，对其制剂的粘度和泡沫都有协同效应。粘度和泡沫的峰值一般在它们的含量质量分数为10%～50%范围内(按活性物含量计算)，随不同阳离子和体系的含盐量而异。添加无机盐也会影响AES体系的粘度，根据不同复配体系，其峰值在含盐量质量分数为1%～3%范围附近。适当地选择复配物的浓度和含盐量，可获得最佳粘度和泡沫的配方[52]。

用途　AES用作香波的主要表面活性剂，较少用作乳化剂，但也用于皮肤清洁剂和沐浴制剂。一般，与其他阴离子、非离子和两性表面活性剂复配。国内，使用钠盐为主，国外，使用三乙醇胺盐和铵盐较普遍。

安全性　对皮肤渗透作用与AS相近，对皮肤刺激性略低于AS。急性经口毒性LD_{50}1820mg/kg；对鱼类毒性(金鱼)：半数致死浓度(TL_m)36～43mg/kg(48h)。AES略较AS安全。

第二节　阳离子表面活性剂

阳离子表面活性剂在水中离解出具有表面活性的阳离子，它的电荷与阴离子表面活性剂相反，故常称为"逆性肥皂"。就其化学结构而言，它至少含有一个长链的疏水基和一个带有正电荷的亲水基团。长链的疏水基通常是由脂肪酸或石油化学品衍生而来的。表面活性阳离子的正电荷一般由氮原子携带，也可以由硫和磷原子携带，但目前有商业价值的几百种阳离子表面活性剂中，绝大部分都含有带正电荷的氮原子。因此，脂肪胺是阳离子表面活性剂的重要原料。

阳离子表面活性剂与其他类型的表面活性剂一样，在界面或表面上吸附，达到一定浓度(临界胶束浓度，即CMC)时在溶液中形成胶团，从面，降低溶剂的表面张力，表现出表面活性。它具有乳化、加溶、润湿、洗涤和分散等作用。阳离子表面活性剂的洗涤作用是有限的，其抑菌性和对硬表面吸附的亲合性较突出。一般，硬表面带有负电荷，带正电荷的阳离子表面活性剂对其有着十分明显的活性。阳离子表面活性剂很易被人的皮肤、头发和牙齿所吸附。它们可作为清洁剂(Sanitizing)、消毒防腐剂(Antiseptic agents)、杀菌剂(Germicides)、杀真菌剂(Fungicides)、抗静电剂(Antistatic agents)、纺织柔软剂(Texil softeners)、缓蚀剂(Corrosion inhibitors)、消泡剂(Antifoaming agents)和浮选剂(Flotation agents)等。在化妆品的应用主要是用作杀菌、抑菌剂、头发调理剂、皮肤柔软剂和抗龋齿添加剂等。80年代末期，阳离子表面活性剂约占表面活性剂销售总额的8%～10%。

阳离子表面活性剂按其结构可分成下列六类，并分类进行讨论。

1. 烷基胺盐

① 伯胺乙酸盐。

② 双胺盐。

③ 酰胺基烷基胺盐。

2. 烷基咪唑啉盐

表 1-3-21 Albright & Wilson公司烷基聚氧乙烯醚硫酸酯盐的物理化学性质

项目	烷基聚氧乙烯醚硫酸酯钠盐		烷基聚氧乙烯醚硫酸酯铵盐		烷基聚氧乙烯醚硫酸酯三乙醇胺
	ESB3/J/ZA	ESB 70/J/ZA	Empicol EAC T/p/ZA	Empicol EAC 70/ZA	Empicol ETB
外观(20℃)	无色透明液体	淡草色混浊浆状液	无色至淡黄色透明液体	淡草色混浊浆状液体	淡黄色液体
粘度$\nu/mm^2 \cdot s^{-1}$(20℃)	750±250	可流动粘液	—	可流动粘液	<500
中等相对分子质量(M_r)	384	384	423	423	506
凝固点t/℃		7	—	—	0℃(急冷雾点)
活性物含量w/%	27.5±1.0	68.0±1.5	25.0±0.5	69±2.0	29.0±0.5
游离脂肪物含量w/% <	1.5	3.5	1.0(石油醚提取物)	3.5	2.0(未硫酸化物)
氯离子w/% <	0.6	0.5	0.2	0.5	0.8
硫酸根离子w/% <	0.6	1.5	0.5	1.5	1.0
pH值(溶液含量w%)	7.25±0.25(5%)	7.5±0.5(2%)	6.0~6.9(10%)	7.0±1.0(2%)	6.75±0.25(5%)
同类产品商品名	Genapo ZRO(Hoechst); EMal 20c, E-27C,20C, Latemul WX(Kao); Rhodapex ESY,ES-2& ES (Rhône-Poulenc); Marlinat 242/28 (hüls); Texapon N40(Henkel); ニッユー儿SB型(日本表面活性剂工业) 大连油脂化学厂、西安日化公司、湖南丽臣实业总公司	GenapoZRO(P) (Hoechst) EMal E70-C(Kao) Rhodapex N-70 (Rhône-Poulenc) Marlinate 242/70 (hüls) Texapon N70 (Henkel)	Rhodapex EAY (Rhône-Poulenc) Empicol EAB(Marchon) Cycloryl M3D2 (Witco/cyclo)	Stanpol EA-3(Henkel) Steol CA-460(Stepan)	Emal 20T(Kao); Texapon NT(Henkel) EmpicolETB(Marchon) Cyclory/TD(Witco/cyclo) TLS(上海大康家用化学品厂)

3. 乙氧基化胺类

4. 季铵盐

(1) 烷基苄基二甲基铵盐。

(2) 烷基季铵盐。

① 烷基三甲基季铵盐。

② 双烷基二甲基季铵盐。

③ 双胺季铵盐。

④ 乙氧基化季铵盐。

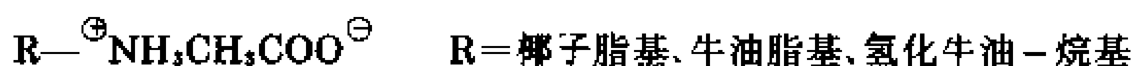
5. 杂环阳离子表面活性剂

6. DNP阳离子表面活性剂

一、烷 基 胺 盐

1. 伯胺乙酸盐(Primary amine acetate)[53]

结构式



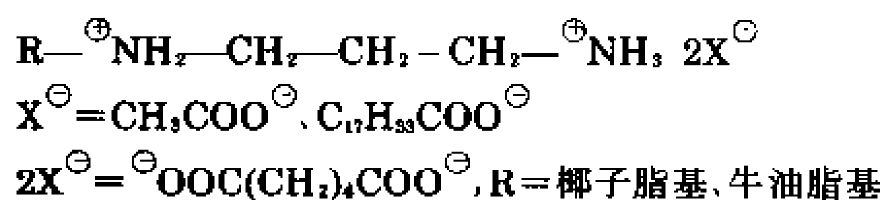
物理和化学性质 表1－3－22列出Akzo公司出售3种伯胺乙酸盐和5种双胺盐的物理化学性质。在化妆品的使用条件下是稳定的，中和后的胺是带正电荷，容易吸附在带负电荷的表面上，且遇阴离子表面活性剂会产生沉淀。

用途 一般与亲水性非离子或两性表面活性剂复配使用，用作头发调理剂和抗静电剂。工业上也用作润湿剂、缓蚀剂、乳化剂、矿物浮选剂和絮凝剂等。

安全性 浓液会刺激皮肤和眼睛。还未见较详细的安全性方面的资料。

2. 双胺盐(Diamine salts)[53,60]

结构式

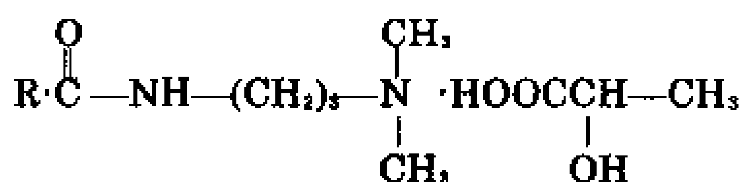


物理和化学性质 见表1－3－22。

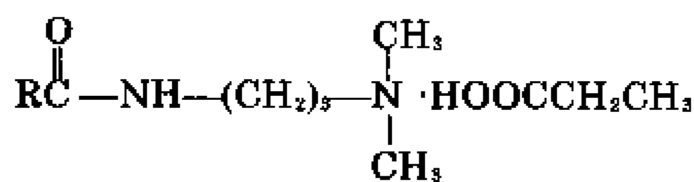
用途和安全性 与伯胺乙酸盐相同。因其含有两个氮原子，表面活性更好。

3. 酰胺基烷基胺盐(Acylamidodialkylamine salts)

结构式



乳酸盐



丙酸盐

R＝椰子脂基、硬脂基、异硬脂基、各种植物油脂基

表 1-3-22　Akzo公司的伯胺乙酸盐和双胺盐的物理化学性质

名　称	外观	中和值/	胺值/	水含量	碘值/	颜色	典型烷基链长分布，%						密度(60℃)	熔点范围	HLB值
(商品名)	(25℃)	%	mgKOH·g^{-1}	w/%	g·(100g)$^{-1}$	Gardner	C_8	C_{10}	C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{18}	ρ/kg·m^{-3}	t/℃	
椰子脂肪胺乙酸盐 (Armac C)	浆状	99～104	>202	<1.5	<9	<7	5	6	50	19	10	10	880	45～60	11
牛油脂肪胺乙酸盐 (Armac T)	浆状	99～104	>163	<1.5	32～46	<7			1	4	31	64	870	45～61	11
氢牛油脂肪-烷基胺乙酸盐 (Armac HT)	固体	99～104	>163	<1.5	<5	<8			1	4	31	64	880	60	11
N-椰子基-1,3-二丙胺二乙酸盐 (Duomac C)	浆状	99～104	>248	<1.5	<9	<8	5	6	50	19	10	10	900 (90℃)	42～52	—
N-牛油基-1,3,-二丙胺二乙酸盐 (Duomac T)	浆状	99～104	>213	<1.5	25～40	<14			1	4	31	64	890 (90℃)	78～88	11
N-牛油基-1,3-二丙胺二油酸盐 (Duomeen TDO)	浆状	92～98	>33 (当量=160胺%)	<1	65～80	<10							865 (65℃)	30～40	—
N-牛油基-1,3-二丙胺二油酸盐 (Duomeen TDO-82)	液体	92～98	78～81 (当量=440胺%)	<1	—	<14							865 (25℃)	2	—
N-椰子基-1,3-二丙胺己二酸盐 (Duomeen CDA-50)	液体	—	118～124 (酸值)	25～27	—	<7	5	6	50	13	10	10	995 (25℃)	-17 (浊点)	—

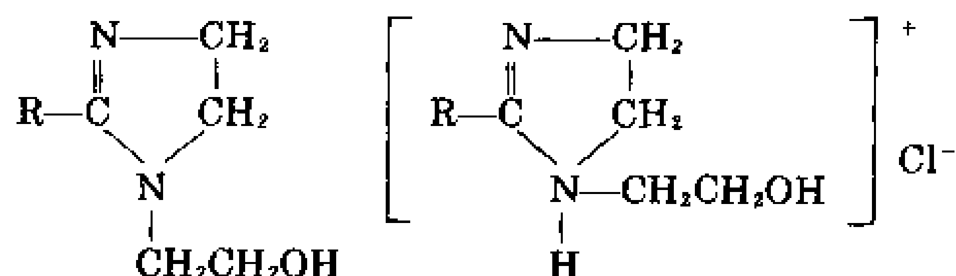
物理和化学性质　表1－3－23列出Croda公司的脂肪酰胺丙基二甲胺乳酸盐和丙酸盐的性质和应用。这类表面活性剂一般溶于水，作为阳离子乳化剂，它们的盐的粘度随着所用酸的种类不同和乳化温度而改变。与非离子表面活性剂复配(如与硬脂酸单甘酯复配)可制备在酸性介质中稳定、电解质容忍度高的乳液。使用这类表面活性剂配制乳液，有助于保持较低的粘度，而放置后又不会沉降分离。这类阳离子表面活性剂可与阴离子表面活性剂复配，它们对头发和皮肤的亲合力不如季铵盐类阳离子表面活性剂，但引起在头发上的积聚也较少，它们在酸性和中性范围内是较温和的调理剂。两性表面活性剂(如氨基酸、水解蛋白和甜菜碱等)可溶解这类表面活性剂。

用途　见表1－3－23。

安全性　浓液会刺激皮肤和眼睛，但在化妆品使用的条件下，可认为是安全的。

二、烷基咪唑啉盐[54]

结构式



Ⅰ：2－烷基－羟乙基咪唑啉　　Ⅱ：2－烷基－羟乙基咪唑啉盐酸盐

R＝辛基、油酸脂肪基、硬脂基、椰子脂基、妥尔油脂基

成盐所用的酸：乙酸、羟基乙酸、磷酸、盐酸、硫酸

物理和化学性质　市售烷基咪唑啉为液体、水溶液或异丙醇溶液，其组成是2－烷基－羟乙基咪唑啉。它会水解成酰胺，在pH值变化时，又会重新形成环状结构。表1－3－24列出Mona公司的Monazolines系列烷基咪唑啉的物理化学性质。

烷基咪唑啉是有机一元环叔胺，呈中强碱性。用酸中和形成胺盐，与卤代烷或硫酸酯反应生成季铵化合物。用盐酸中和的盐如Ⅱ式所示。它的盐溶液形成相对分子质量高的阳离子，并具有表面活性。它是很典型的阳离子表面活性剂，它很牢固地吸附在带负电荷的表面，如头发、皮肤、牙齿、玻璃、纸张、纤维、金属和含硅材料等的表面。水溶性的酸所生成的盐在高浓度时易形成凝胶。乙酸、盐酸、磷酸和硫酸盐是水溶性的，长链的脂肪酸盐是油溶性的，一般，可根据其溶解性来选择用于不同的体系。在防潮的情况下，有很好的贮存稳定性，但长期放置或存放在低温下会有结晶析出，在温热和搅拌后又会重新恢复均匀状态。遇水或潮气会逐渐引起水解，改变其功能。在长时间加热下，甚至高达165℃，也不影响其稳定性，但颜色有些变化。烷基咪唑啉是非极性液体(如煤油、柴油和矿物油)，是很优良的乳化剂，乳化半极性的液体(如松油、蓖麻油)可选用它的乙酸盐。

用途　在化妆品中，它主要用作调理剂、乳化剂、抗静电剂和抗菌剂等，用于香波、护发素和一些护肤品。在其他工业中用作纤维柔顺剂、洗涤剂、润湿剂和缓蚀剂。

表 1-3-23　Croda公司的脂肪酰胺丙基二甲胺乳酸盐和丙酸盐的性质和应用

名　　称 (商品名)	外　　观	活性物含量 w/%	性　质　和　应　用	同类产品商品名 (生产厂)
杏仁油脂酰胺丙基二甲胺乳酸盐 (Incromate ALL)	琥珀色粘稠液体	75	以天然杏仁油为原料，用于护发产品，使头发润滑，改善湿梳性能，易于漂洗，用后感良好。典型用量：w=0.5%～5%	
巴巴苏油脂酰胺丙基二甲胺乳酸盐 (Incromate BAL)	琥珀色粘稠液体	68	以天然巴巴苏油为原料，起泡性能好，十分易于漂洗，改善干梳性能。典型用量：w=0.5%～5%	
椰子脂酰胺丙基二甲胺乳酸盐 (Incromate CDL)	黄色粘稠液体	95	高浓度，用作香波和护头素的发泡剂和调理剂。典型用量：w=0.5%～5%	Mackalene 116 (McIntyre)
椰子脂酰胺丙基二甲胺丙酸盐 (Incromate CDP)	黄色液体	40	用作中等泡沫的调理剂，主要用于香波和护发素梳理时润滑，不发涩。典型用量：w=1%～10%	Mackalene 117 (McIntyre)
异硬脂酰胺丙基二甲胺乳酸盐 (Incromate IDL)	黄色粘稠液体	95	有较好的亲合性，良好的调理剂，使头发润滑，改善湿梳性能和梳理性。用于手霜和乳液改善触变性和用后感。典型用量：w=0.5%～5%	Mackalene 426 (McIntyre)
貂油脂酰胺丙基二甲胺乳酸盐 (Incromate Mink L)	琥珀色粘稠液体	75	以天然貂油为原料，有很好发泡能力和调理作用，很润滑，梳理时不发涩，用后感好，干梳性也好，也推荐用于膏霜。典型用量：w=0.5%～5%	
异硬脂酰胺丙基吗啉乳酸盐 (Incromate ISML)	黄色粘稠液体	25	有较好的亲合力，良好的调理剂，使头发润滑，改善湿梳性能和梳理性。用于手霜和乳液，改善触变性和用后感。典型用量：w=0.5%～5%	
橄榄油脂酰胺丙基二甲胺乳酸盐 (Incromate OLL)	琥珀色粘稠液体	75	以天然橄榄油为原料，性能与Mink L相似。典型用量：w=0.5%～5%	
硬脂酰胺丙基二甲胺乳酸盐 (Incromate SDL)	浅黄色浆状液	25	用作护发素的增粘剂和珠光剂。它是手霜、清洁霜和乳液很好的乳化剂。典型用量：w=1%～10%	Lexamins－13Lactate (Inolex Chemical Co.) Mackalene 316 (McIntyre)
芝麻油脂酰胺丙基二甲胺乳酸盐 (Incromate SEL)	琥珀色粘稠液体	75	在水中和乙醇中形成透明的溶液，较好发泡剂，使头发润滑，易于湿梳，不会发涩。典型用量：w=0.5%～10%	
麦胚芽油脂酰胺丙基二甲胺乳酸盐 (Incromate WGL)	琥珀色粘稠液体	75	以天然麦胚芽油为原料，极好的调理剂。溶于乙醇呈透明溶液，十分润滑，湿梳性和用后感良好。典型用量：w=0.5%～5%	Mackalene 716(McIntyre)

表 1-3-24　Mona公司的Monazolines系列烷基咪唑啉的物理化学性质

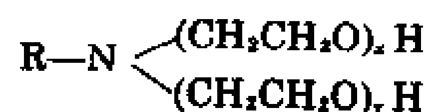
名　称		2-辛基-羟乙基咪唑啉	2-椰子基-羟乙基咪唑啉	2-油酸酯基-羟乙基咪唑啉	2-妥尔脂基-羟乙基咪唑啉
商品名		Monazoline CY	Monazoline C	Monazoline O	Monazoline T
外观(25℃)		琥珀色液体	琥珀色液体	琥珀色液体	琥珀色液体
咪唑啉含量w/%	>	90	90	90	90
相对分子质量		212	282	345	350
颜色(GVCS)	<	11	11	9	12
碱值 (±5)		270	205	168	165
酸值	<	1	1	1	1
pH值(w=10%悬浮液)		10.5~12	10.5~12	10~11.5	10~11.5
相对密度(25°/4°C)		0.99	0.93	0.92	0.93
浓度w=10%溶解性	水	不溶	悬浮	悬浮	悬浮
	乙醇	溶	溶	溶	溶
	氯代烃	溶	溶	溶	溶
	白矿油	不溶	溶	溶	溶
	甲苯	溶	溶	溶	溶
	煤油	不溶	溶	溶	溶
	石油溶剂	不溶	溶	溶	溶
	植物油	溶	溶	溶	溶

安全性　它是有机中强碱，pH值较高，对皮肤和眼睛有较大的刺激性。制成盐后刺激性大大地降低。目前，还缺乏详细的安全性的数据。

市售商品　Miramine SC,TC,GS(Miranol, Inc);Schercozoline L,C,S,I,O(Scher Chemicals, Inc.);Witcamide AL-42-12,PA-60B,PA-78B(Witco Corp.);XCGSD-1,TOD-1,SD-2,TOD2(中国日化研究所、河北邢台助剂厂、江苏连云港日化厂、广东广州助剂厂)。

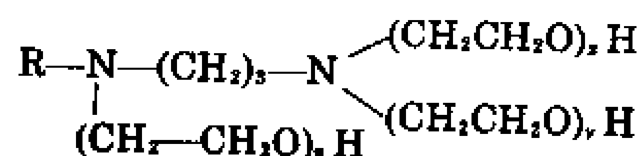
三、乙氧基化胺类[53]

结构式



PEG-n烷基胺

n为$x+y$的平均值



PEG-n烷胺基丙胺

n为$x+y+z$的平均值

R=椰子脂基、牛油脂基、油酸脂基

物理和化学性质　乙氧基化胺类是由长链脂肪胺乙氧基化制得，它在水中溶解度取决于乙氧基化程度、脂肪基链长、温度和介质的pH值。乙氧基化程度低的胺不溶于水，大多数含15molEO以上的胺类在常温下可溶于水。它们成盐后溶解度会增加，无机酸和低相

对分子质量有机酸成盐后增加其水溶性，而高相对分子质量的有机酸会增加其油溶性。含有两个氮原子的双胺水溶性较好。乙氧基化胺类能与包括阴离子在内的各类表面活性剂匹配。它们是较弱的碱，只需较少量的酸就可将pH值调节至一般化妆品使用范围，它们在较广pH值范围稳定，不会水解。表1－3－25列出Akzo公司的乙氧基化胺类的物理化学性质。

用途　主要用作乳化剂和调理剂，它也有助于固体悬浮。此外，在其他工业中，也用作乳化剂，抗静电剂和缓蚀剂。

安全性　急性经口毒性很低，浓液对眼睛和皮肤有刺激作用，但作为调理剂添加入护发和护肤用品中，可认为是安全的。目前，尚缺乏详细的安全数据。

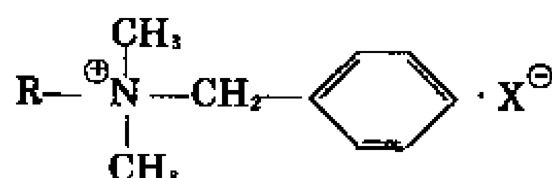
市售商品　除表1－3－25所列商品外，还有Crodamine和Dicrodamine系列(Croda);Mazeen S－2,S－5,S－10,T－2,T－5,T－10(Mazer)。

四、季　铵　盐[55]

季铵盐是应用最广的一类阳离子表面活性剂。在结构上，季铵盐可以看作是用有机基团取代铵离子的四个氢原子后所形成的阳离子表面活性剂，其中的取代有机基团可以是芳香族或脂肪族的疏水基，或者由环氧乙烷之类的亲水基所组成。它可用叔胺与烷基化剂进行反应制得。，其烷基化剂有：氯甲烷、苄基氯等卤化烷，硫酸二甲酯等硫酸二烷酯，环氧乙烷等环氧化物和对甲苯磺酸甲酯等磺酸酯。季铵盐中至少有一个氮原子通过共价键与四个有机基团相连接，形成带正电荷的氮原子。季铵盐碱性较强，在酸性或碱性介质中都具有稳定性，热稳定性也较好。季铵盐溶解性与烷基的链长有关。C_8～C_{16}单烷基三甲基季铵盐能溶于水，C_{16}～C_{18}的单烷基三甲基季铵盐难溶于水，能溶于极性溶剂，单烷基三甲基季铵盐不溶于非极性溶剂；而双烷基二甲基季铵盐溶于非极性溶剂，不溶于水。市售季铵盐一般为质量分数为25％～80％活性物含量的水溶液或异丙醇溶液。季铵盐突出的特性是对有负电荷的固体表面的吸附作用和杀菌消毒作用，其润湿作用、发泡和乳化作用在各种季铵盐之间存在较大的差别，具有很有限的洗涤作用。一般季铵盐与其他制剂复配时应特别注意，其禁配化合物有阴离子表面活性剂、氧化物、过氧化物、硅酸盐、硝酸银、柠檬酸钠、酒石酸钠、硼砂、高岭土、蛋白质和一些高分子化合物。这些禁配物最易导致其杀菌力的降低或产生混浊、沉淀。

1. 烷基苄基二甲基铵盐(Alkylbenzyl－dimethylammonium salts)[53,56,59]

结构式

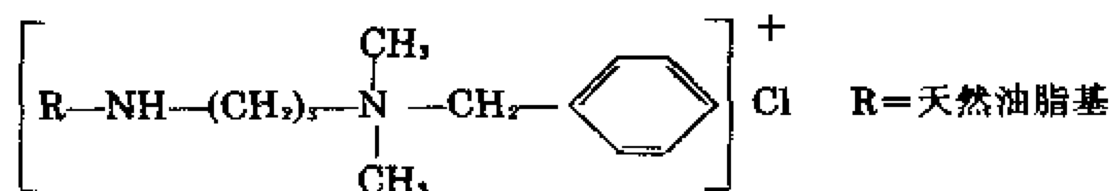


R＝C_{12}～C_{14}烷基、C_{14}烷基、C_{12}～C_{16}烷基、椰子脂基、硬脂基、C_{22}烷基、天然油脂基、丙胺基、异硬脂基丙胺基

X ＝主要是Cl^-，其他有Br^-、CH_3SO_3

表 1-3-25　**Akzo公司的Ethomeen系列乙氧基化胺类的物理化学性质**[53]

名　称（商品名）	外观（25℃）	当量	仲胺、伯胺总含量 w/% <	水分 w/% <	颜色(Gardner) <	典型烷基链长分布/%						密度 ρ/kg·m^{-3} (25℃)	熔点 t/℃	HLB值	同类产品商品名
						C_8	C_{10}	C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{18}				
椰子基双(2-羟乙基)胺 Ethomeen C/12	液体	280～300	3	1	2	5	6	50	19	10	10	870	-10	10	Protox C-2 (Protameen)
PEG-5椰子基脂肪胺 Ethomeen C/15	液体	410～435	2	1	10	5	6	50	19	10	10	980	-9	18	Mazeen C-5 (Mazer)
PEG-11.5椰子基脂肪胺 Ethomeen C/215	液体	680～700	2	1	12	5	6	50	19	10	10	1000	<0	—	Mazeen C-10 (Mazer)
PEG-15椰子基脂肪胺 Ethomeen C/25	液体	840～905	2	1	10	5	6	50	19	10	10	1030	-10	19	Mazeen C-15 (Mazer)
牛油基双(2-羟乙基)胺 Ethomeen T/12	液/浆	335～360	3	1	2			1	4	31	64	920	23	10	Protox T-2 (Protameen)
PEG-5牛油基脂肪胺 Ethomeen T/15	液/浆	470～495	2	1	10			1	4	31	64	960	12	15	Protox T-5 (Protameen)
PEG-15牛油基脂肪胺 Ethomeen T/25	液体	909～959	2	1	10			1	4	31	64	1030	<10 流动点	19	Protox T-15 (Protameen)
油酸脂基双(2-羟乙基)胺 Ethomeen S/12	液体	345～365	3	1	2			1	4	12	82	910	-9	10	Protox O-2 (Protameen)
PEG-5油酸脂基脂肪胺 Ethomeen S/15	液体	480～505	2	1	10			1	4	12	82	950	-11	15	Protox O-5 (Protameen)
PEG-10油酸脂基脂肪胺 Ethomeen S/20	液体	690～740	2	1	10			1	4	12	82	1020	-15	—	Rewopal O-8 (Rewo chemical)
PEG-15油酸脂基脂肪胺 Ethomeen S/25	液体	895～960	2	1	10			1	4	12	82	1030	-20	19	Protox O-15 (Protameen)
N,N′,N′-三(2-羟乙基)-*N*-牛油脂胺基丙胺 Ethoduomeen T/13	液体	265～275	2	1	18			1	4	31	64	950	17	10	
N,N′,N′-PEG-10-*N*-牛油脂胺基丙胺 Ethoduomeen T/20	液体	410～450	2	1	18			1	4	31	64	990	<25	—	
N,N′,N′-PEG-15-*N*-牛油脂胺基丙胺 Ethoduomeen T/25	液体	500～540	2	1	18			1	4	31	64	1020	<25	19	
N,N′,N′-PEG-28-*N*-牛油脂胺基丙胺 Ethoduomeen T/38	液/浆	760～800	2	1	18			1	4	31	64	1060	15 流动点	—	



N－天然油脂基丙胺基－苄基二甲基氯化铵



N－(对－叔辛基苯氧基乙氧基乙基)－苄基二甲基氯化铵

[Benzethonium chloride, Hyamine 1622(Rohm & Heas)]

物理和化学性质　表1－3－26列出Akzo公司的烷基苄基二甲基氯化铵的物理化学性质。这类季铵盐与头发亲合力好，主要用作头发调理剂，它也是重要的抗菌剂。随着烷基碳链增长，其调理作用增加，但其溶解度下降，C_8～C_{18}烷基苄基二甲基氯化铵盐都可溶于水、酒精和丙酮，但不溶于乙醚。在较高pH值范围内，它不稳定，会形成氢氧化物沉淀，其抗菌性能以C_{10}～C_{14}烷基化合物最佳，这将在抗菌剂和防腐剂部分内讨论。

N－(对－叔辛基苯氧基乙氧基乙基)－苄基二甲基氯化铵其杀菌能力与烷基苄基二甲基氯化铵相近，但其毒性较低。其味极苦，可溶于水、酒精、氯仿、丙二醇和丙酮，但不溶于乙醚、石油醚。其水溶液(1：100)的pH值5.0～6.5。热溶液中重结晶可得鳞片状晶体，干燥后的熔点为158～163℃。

表1－3－27列出Croda公司的*N*－天然油酯基丙胺基－苄基二甲基氯化铵的性质和用途。这类季铵盐都是由天然油脂为原料制成的，它除具有一般烷基苄基二甲基氯化铵的特性外，还具有一些天然油脂赋予的特性。它对头发的亲合力强，改善干梳和湿梳性能，减少头发飞散，增加其可梳理性，也合乎“回归自然”的趋向，是一种很好的调理剂。

用途　见表1－3－27。

安全性　LD_{50}(鼠)300mg/kg，LD_{50}(兔)450～750mg/kg。亚急性经口毒性：日服550mg/kg，三个月无毒性作用。w＝0.1％溶液对人体和动物皮肤不会产生刺激作用，质量分数为0.5％会引起皮肤刺激。欧共体规定在化妆品中最高使用限量为质量分数为0.5％。在除臭剂中一般添加质量分数为0.05％～0.1％。我国《化妆品卫生标准》只规定烷基三甲基溴化铵和氯化铵在化妆品中最大允许浓度质量分数为0.1％，但未规定具体使用范围。一般，在使用后清洗掉的产品中使用量可适当地增加。*N*－天然油脂基丙胺基－苄基二甲基氯化铵作用更温和，毒性更低。

市售商品　烷基苄基二甲基氯化铵或溴化铵有Incroquat B65C,DBM－90,0－50,S－85,SDQ－85(Croda);Tritox－400, Hyamine 3500(Rohm & Haas Co.);Cycloton M270C/85,M270C/18, Alacsan TLUF(Alcolac, Inc.);Ammonyx 4,4B,404,CA,DME,T(Onyx);Barquat CT－29,MB－50,MX－50,SB－25(Lonza);1227(洁而灭)(中国日化研究所、大连油化厂助剂分厂、山西长治合成化学厂)。*N*－天然油脂基丙胺基－苄基二甲基氯化铵有Schercoquat SOAB(豆油)，ROAS,ROAB,ROEP(菜籽油)(Scher Chemicals, Inc.)。

表 1-3-26　　Akzo公司的烷基苄基二甲基氯化铵的物理化学性质[53]

名称 (商品名)	外观 (25℃)	活性物含量 w/%	游离胺和其他铵盐含量w/%	水含量 w/%	异丙醇含量 w/%	pH值(w=5%异丙醇或w=10%水溶液)	颜色 (Gardner)	烷基碳链分布/% C_8	 C_{10}	 C_{12}	 C_{14}	 C_{16}	 C_{18}	密度 ρ/kg·m⁻³ (25℃)	熔点范围 t/℃
(C_{12}/C_{14})烷基苄基二甲基氯化铵 (Arquad 1214B-50)	液体	50~51	<1	47	3	6~9(5%水溶液)	<2			48.5	48.5	3		980 (20℃)	
十四烷基苄基二甲基氯化铵 (Arquad DM14B-90PDR)	白色粉末	90	<3	7.8~8.9		6~9				3	94	3			50~54
烷基苄基二甲基氯化铵 (Arquad DM350B-50)	液体	49~51	<2	38	12(乙醇)	6~9	<2			40	50	10		931	
烷基苄基二甲基氯化铵 (Arquad DM350B-80)	液体	78~81	<2		20(乙醇)	6~9	<3			40	50	10		930	
椰子脂基苄基二甲基氯化铵 (Arquad DMMCB-33)	液体	33~34	<2	67		6~9	<1			68	29	3		1000	<0
椰子脂基苄基二甲基氯化铵 (Arquad DMMCB-50)	液体	49~52	<2	48	2(乙二醇)	6~9	<1			68	29	3		980	<0
椰子脂基苄基二甲基氯化铵 (Arquad DMMCB-80)	液体	80~81	<2	10	10(乙二醇)	6~9	<1			68	29	3		980	<0
椰子脂基苄基二甲基氯化铵 (Arquad B-50)	液体	48~52	<2	48	2(乙二醇)	6~9	<2	5	6	50	19	10	10	980	<0
椰子脂基苄基二甲基氯化铵 (Arquad B-80)	液体	78~81	<3	10	10(乙二醇)	6~9	<3	5	6	50	19	10	10	980 (20℃)	0
椰子脂基苄基二甲基氯化铵 (Arquad B-90)	浆状物	89~92	<3	10		6~9	<3	5	6	50	19	10	10	890 (80℃)	30
氢化牛油脂基苄基二甲基氯化铵 (Arquad DMHTB-75)	浆状物	75~78	<2	8	17	6~9	<4			1	4	31	64		35~40
双氢化牛油脂基苄基甲基氯化铵 (Arquad M2HTB-85)	浆状物	82~85	<2	1	14	6~9	<7			1	4	31	64	900	

表 1-3-27　　Croda公司的N-天然油脂基丙胺基-苄基二甲基氯化铵的性质和用途

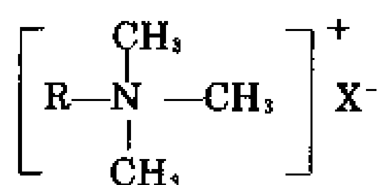
名　　称 (CTFA名称)	Groda公司 商品名	外　观	活性物 含量w/%	性 质 和 用 途
N-杏仁油脂基丙胺基-苄基二甲基氯化铵 (Almondamidopropalkonium Chloride)	Incroquat AL-85	琥珀色液体	85	以天然杏仁油为原料制成。溶于水和乙醇，形成透明的溶液，是良好的发泡剂。典型用量: w=0.5%~5%
N-巴巴苏油脂基丙胺基-苄基二甲基氯化铵 (Babassamidopropalkonium Chloride)	Incroquat BA-85	琥珀色液体	85	良好的发泡剂。改进头发干梳性能和消除静电，改善头发的梳理性，使头发柔软，赋予光泽。典型用量: w=0.5%~5%
N-异硬脂基丙胺基-苄基二甲基氯化铵 (Isostearamidopropalkonium Chloride)	Incroquat I-85	黄色液体	85	易溶于水，发泡性能良好，很润滑，不会有涩感。典型用量: w=0.5%~5%
N-貂油脂基丙胺基-苄基二甲基氯化铵 (Minkamidopropalkonium Chloride)	Incroquat Mink-85	琥珀色液体	85	最好的季铵盐调理剂之一，好泡，极润滑，有十分好的湿梳和干梳性能。典型用量: w=0.5%~5%
N-橄榄油脂基丙胺基-苄基二甲基氯化铵 (Olivamidopropalkonium Choride)	Incroquat OL-85	琥珀色液体	85	溶于水和乙醇呈透明的溶液，好泡，润滑、湿梳性能良好。典型用量: w=0.5%~5%
N-芝麻油脂基丙胺基-苄基二甲基氯化铵 (Sesamidopropalkonium Choride)	Incroquat SE-85	琥珀色液体	85	有优良的发泡能力和用后感，干梳性好，防静电。典型用量: w=0.5%~5%
N-麦胚芽油脂基丙胺基-苄基二甲基氯化铵 (Wheat Germamidopropalkoni:um Choride)	Incroquat WG-85	琥珀色液体	85	溶于水和乙醇，优良的调理剂，发泡能力高，润滑、湿梳性好。典型用量: w=0.5%~5%

2. 烷基季铵盐(Tetraalkylammonium salts)

烷基季铵盐的通式 [$R_1R_2R_3R_4N^+$] X^-，R_1、R_2、R_3、R_4代表烷基，X^-代表阴离子如卤离子、$CH_3SO_4^-$等。R基可以是相同或不相同的烷基，其中一个或两个取代烷基可以是聚乙氧基或丙氧基，也可以是含酰胺基或羟基的取代基。烷基季铵盐的溶解度与取代烷基的极性有关，含极性基团越多，水溶性越好，一般来说，含有两个长链烷基的季铵盐，又没有附加其他亲水基团，它属油溶性的。除非，含有长链聚氧乙烯基或多羟基，否则它不与阴离子表面活性剂匹配。

(1) 烷基三甲基季铵盐(Alkyl trimonium chloride)[53,58]

结构式



R＝C_{12}～C_{18}烷基、椰子脂基、油酸脂基、牛油脂基、氢化牛油脂基

X^-＝卤离子、$CH_3SO_4^-$

物理和化学性质　表1－3－28列出Akzo公司的烷基三甲基氯化铵物理化学性质。这类季铵盐阳离子表面活性剂易溶于水，化学稳定性好，耐光，耐热，耐强酸、强碱，具有渗透、抗静电、杀菌和缓蚀等优良的性能。

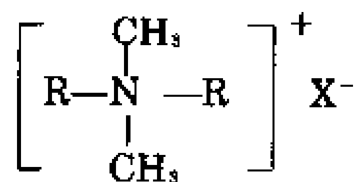
用途　在化妆品中，它主要用于香波，护发素和发油作调理剂、抗静电剂和杀菌剂，也添加入收缩水和爽身粉中作为抑菌剂。其他工业中也应用很广，主要用作杀菌剂、合成纤维的抗静电剂、沥青和高油包水乳化泥浆的乳化剂等。

安全性　慢性毒性试验表明，日服(兔)10mg/kg、20mg/kg、45mg/kg剂量的饮用水，一年后未发现有毒性。欧共体和我国有关这类季铵盐在化妆品中最大允许用量质量分数为0.1%；去臭剂中最大允许用量质量分数为0.05%～0.1%。在使用后清洗掉的产品中用量可增加。

市售商品　除表1－3－28所列Akzo公司的产品外，还有Incroquat Beheny TMS, Incroquat CTC－30(Croda);Marlazin KC 30/50(Hüls);Ammonyx CETAC,CETAC－30(Stepan);Genamin KDM－F(Hoechst);Manroquat 1629 (Manro)。国内商品有1231,1631,1831等(中国日化研究所、上海合成洗涤剂三厂、山西长治市轻工业研究所)。

(2) 双烷基二甲基季铵盐(Dialkyldimonium salts)[53,56]

结构式



R＝C_{10}～C_{18}烷基、椰子脂基、牛油脂基、氢化牛油脂基

X^-＝卤离子、$CH_3SO_4^-$

物理和化学性质　表1－3－29列出Akzo公司的双烷基二甲基季铵盐的物理化学性质。它是含有二个长链烷基作为疏水基，具有良好柔软性、抗静电性和一定的杀菌能力，也有较好润湿和乳化能力。刺激性较烷基三甲基季铵盐小，在弱酸性时呈阳离子特性，在中性和碱性条件下呈非离子化的水合物。

用途　在化妆品中，主要用作调理剂，用于护发素和调理香波，改进头发的梳理性，易于清洗，用后感好，一般用量质量分数为0.5%～5%。

表 1-3-28　　Akzo公司的烷基三甲基氯化铵物理化学性质

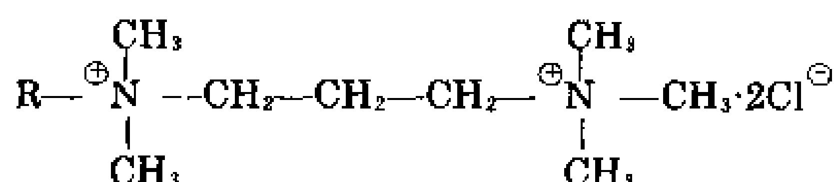
名　称 (商品名)	外观 (25℃)	活性物含量w/%	游离胺和其他胺盐含量 w/%	灰分 w/%	水含量 w/%	异丙醇含量 w/%	pH值 (w=5%异丙醇或w=10%水溶液)	颜色 (Gardner)	烷基碳链分布/%						密度ρ/kg·m^{-3} (25℃)	熔点范围 t/℃	HLB值
									C_8	C_{10}	C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{18}			
十六烷基三甲基氯化铵 (Arquad 16-29)	液体	27~30	<1	<0.5	71	—	6~9	<2				3	92	3	972	5	16
十六烷基三甲基氯化铵 (Arquad 16-50)	液体	49~52	<2	<1	15	35	6~9	<3				3	92	3	880	-15	16
十八烷基三甲基氯化铵 (Arquad 18-50)	液体	49~52	<1	<1	14	36	6~9	<5					3	95 C_{20} (2%)	880	-22	16
椰子脂基三甲基氯化铵 (Arquad MC-50)	液体	49~52	<1	<1	13	37	6~9	<1			68	29	3		890	-10 (凝固点)	
椰子脂基三甲基氯化铵 (Arquad C-35)	液体	33~37	<1	<1	65	—	6~9	<2	5	6	50	19	10	10	960	-3	17
椰子脂基三甲基氯化铵 (Arquad C-50)	液体	49~52	<2	<1	13	37	6~9	<3	5	6	50	19	10	10	890	-15	17
油酸脂基三甲基氯化铵 (Arquad S-50)	液体	49~52	<2	<1	14	36	6~9	<5			1	4	12	82	890	-20	16
牛油脂基三甲基氯化铵 (Arquad T-30)	液体	28~31	<2		70	—	6~9	<3			1	4	31	64	950	20	14
牛油脂基三甲基氯化铵 (Arquad T-50)	液体	49~52	<2	<1	15	35	6~9	<5			1	4	31	64	880		14
氢化牛油脂基三甲基氯化铵 (Arquad HT-50)	液体	49~52	<1	<1	13	37	6~9	<5			1	4	31	64	888	<0 流动点	

安全性　LD_{50}(兔)15000mg/kg，LD_{50}(鱼)1～10mg/kg；对眼睛和皮肤有刺激，可降解性>90%。

市售商品　除表1－3－29所列Akzo公司产品外，还有Genamin DSAC(Hoechst)；Marlazin KC 21/50(hüls)；Incroquat DBM－90(Croda)；Accosoft 707,748 (Armstrong Chem)；Adogen 432 442 (Sherex Chem,Co., Inc.)。D1821(中国日化研究所、北京合成化学厂、大连油脂化学厂助剂分厂、上海合成洗涤剂三厂)。

(3) 双胺季铵盐[53]

结构式



R＝牛油脂基

N,N,N′,N′,N′－五甲基－*N*－牛油脂基－1,3－丙二铵氯化物

物理和化学性质　Akzo公司生产双胺季铵盐商品名为Duoquad T－50，常温下为淡黄色液体，活性物含量质量分数为48%～53%，含水量质量分数为15%，含异丙醇质量分数为35%，含游离胺和其他胺盐含量质量分数<2%，密度(25℃)900kg/m³，溶液(w＝10%水溶液)pH值6～9，熔点－20℃，HLB值14。由于含有两个带正电荷的氮原子，它对固体表面的亲合力更强，更容易吸附在固体表面。

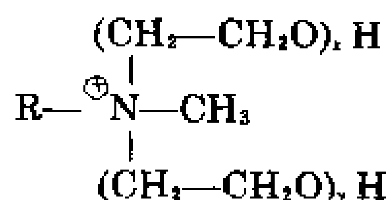
用途　它用作调理剂和抗静电剂。在其他工业中用作织物柔顺剂、染色助剂和缓蚀剂。

安全性　与一般季铵盐相近。

市售商品　Duoquad T－50(Akzo)；Duoquad T－50(Armak Co.)。

(4) 乙氧基化季铵盐(Ethoxylated quaternary ammonium salts)[53]

结构式



R＝椰子脂基、油酸脂基、牛油脂基、氢化牛油脂基、C_{12}～C_{18}烷基

$x+y=2\sim20$

物理和化学性质　表1－3－30列出Akzo公司的乙氧基化季铵盐的物理化学性质。季铵盐乙氧基化后，其亲水性增加，水溶解度增大。它与阴离子表面活性剂的匹配浓度范围也变宽，更方便于复配使用，此外，对制剂的粘度也有调节作用。它具有一般季铵盐的通性，如杀菌性、抗静电作用和柔软活性等。

用途　在化妆品中，主要用作调理剂和抗静电剂。它可与阴离子表面活性剂在一定浓度范围内匹配，可配制调理香波和护肤乳液。在其他工业中用作织物柔顺剂、匀染剂、浮选剂和有机膨润土的覆盖剂等。

表 1-3-29 Akzo公司的双烷基二甲基氯化铵的物理化学性质[53]

名　称（商品名）	外观（25℃）	活性物含量 w/%	游离胺，其他胺盐总量 w/%	灰分 w/%	含水量 w/%	异丙醇含量 w/%	pH值（w=5%异丙醇或w=10%水溶液）	颜色（Gardner）	烷基碳链分布/%						密度ρ/kg·m⁻³（25℃）	熔点范围 t/℃	HLB值
									C_8	C_{10}	C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{18}			
双癸基二甲基氯化铵（Arquad 2.10-50）	液体	49～52	<2		39	11	6～9	<3	1	97	2				910	0	
双烷基二甲基氯化胺（Arquad NF-50）	液体	49～52	<3		41	9	6～9	<3							940	0	
双椰子脂基二甲基氯化铵（Arquad 2C-75）	液体	74～77	<2	<0.5	5～10	15～20	6～9	<5	5	6	50	19	10	10	880	-45	11
双椰子脂基二甲基氯化铵（Arquad 2C-75HFP）	液体	74～76	<2	<0.5	<2	24（丙二醇）	6～9	<5	5	6	50	19	10	10	917 *（20℃）	-15	11
双牛油脂基二甲基氯化铵（Arquad 2T-70）	液体	70～72	<2	<0.2	8～11	20	6～9	<4			1	4	31	64	860		
双氢化牛油脂基二甲基氯化铵（Arquad 2HT-75）	浆状	75～78	<2	<0.3	8～12	14	6～9	<4			1	4	31	64	880	36～44	10
双氢化牛油脂基二甲基氯化铵（Arquad 88）	固体	87～89	<2	<0.1	3～6	7～9	6～9	<4			1	4	31	64	880	40～50	10
双氢化牛油脂基二甲基氯化铵（Arquad HC）	碎块	96～99	<4		<4	<1	6～9				1	4	31	64	960（20℃）	55～60	10

表 1-3-30　Akzo公司的乙氧基化季铵盐的物理化学性质

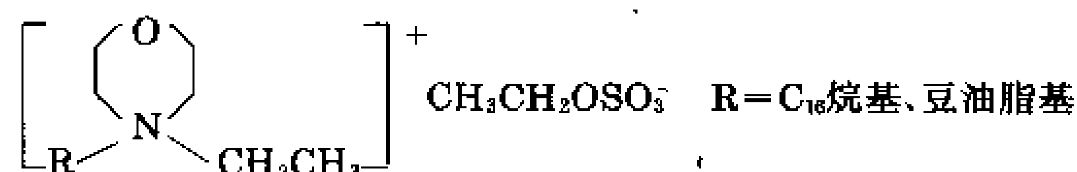
名称（商品名）	外观（25℃）	活性物含量 w/%	游离胺，其他胺盐总量 w/%	灰分 w/%	水含量 w/%	异丙醇含量 w/%	pH值（w=5%异丙醇或w=10%水溶液）	颜色（Gardner）	烷基碳链分布/%						密度ρ/kg·m^{-3}（25℃）	熔点范围 t/℃	HLB值
									C_8	C_{10}	C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{18}			
椰子脂基-双(2-羟乙基)-甲基氯化铵 (Ethoquad C/12)	液体	75～78	<2	<0.5	<3	21	6～9	<9	5	6	50	19	10	10	970	−13	
PEG-15椰子基甲基氯化铵 (Ethoquad C/25)	液体	>95	<2	<0.5	<3	—	6～9	<11	5	6	50	19	10	10	1070	0	15
油酸脂基-双(2-羟乙基)-甲基氯化铵 (Ethoquad O/12)	液体	72～75	<2	<0.5	<3	24	6～9	<9			1	4	12	82	930	16	
PEG-15氢化牛油脂基甲基氯化铵 (Ethoquad HT/25)	液体	>95	<2	<0.2	<3	—	6～9	<11			1	4	31	64	1060		

五、杂环阳离子表面活性剂

杂环季铵盐是由杂环脂肪族或芳香族化合物衍生的，在这些化合物中，杂环中的氮原子是被季铵化的。

1. 烷基乙基吗啉硫酸乙酯盐(Alkylethyl morpholinium ethosulfate)[56,61]

结构式



物理和化学性质　十六烷乙基吗啉硫酸乙酯盐是含活性物质量分数为35％水溶液或活性物含量质量分数为99％黄褐色至褐色的蜡状固体。溶于水或乙醇呈不透明的液体。HLB值30.0。有较好的稳定性。

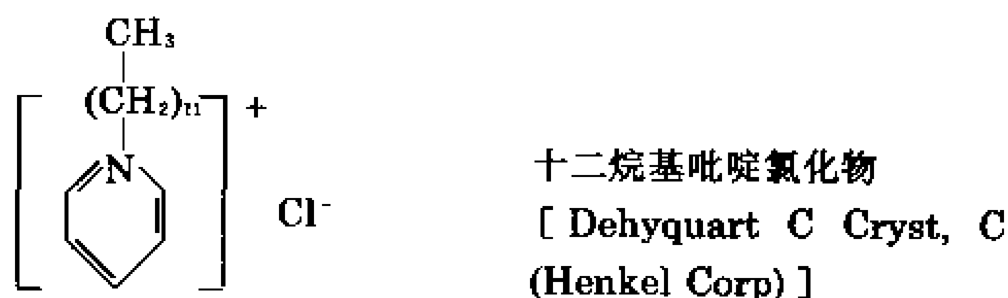
用途　用作调理剂和抗静电剂。

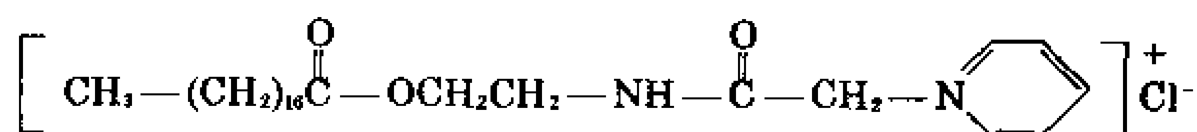
安全性　与其他季铵盐相近。

市售商品　Atlas G－271,G－263,G－263 Anhyd (ICI America);Barquat CME－35, SME－35(Longa)。

2. 烷基吡啶氯化物(Alkylpyridinium chloride)[61]

结构式





N－(硬脂酰基－羟乙胺基－甲酰－甲基)吡啶氯化物　[*N*－(Stearoyl colamino formyl methyl) Pyridinium chloride, CTFA名为 Steapyrium chloride, Emcol E607－S(Witco organics)]

物理和化学性质　Henkel公司产品十二烷基吡啶氯化物Dehyquart　C为白色浆状液体，活性物含量质量分数为80.0％～82.0％;Dehyquart C Crystals为白色粉末，活性物含量质量分数为90％。有良好润湿、防霉菌和细菌、消毒清洁以及螯合作用。

Witco公司产品Emcol　E607－L(月桂酰基)为白色结晶，活性物含量质量分数为97.5％。其溶解度为: 水37％，乙醇37％，异丙醇28％。水溶液(w=1％)pH值3.9。表面张力37mN/m(w=0.1％水溶液)。Emcol　E607－S(硬脂基)为白色粉末，活性物含量质量分数为94％。水中溶解度(25℃)2.5％，随着温度上升，溶解度迅速增大，水中无机盐存在会降低它的溶解度。水溶液(w=1％)pH值3.4。

用途　Dehyquart C用作头发调理剂和抗静电剂，对头发也有定型作用。它对头发和皮肤亲合力好，改善用后感，赋予头发光泽，减少头发飞散。它也用作阳离子乳化剂，添加

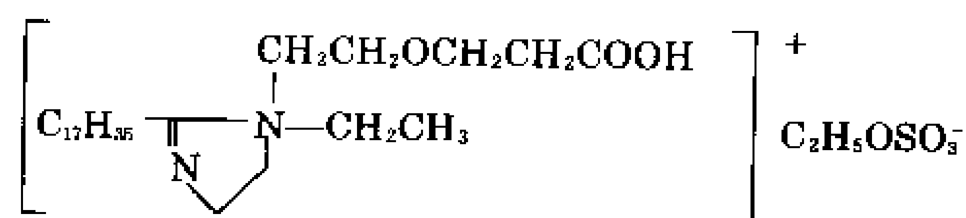
入除臭的膏霜和乳液中，有除臭抗菌的功效。Emcol E－607用作化妆品和洗涤用品的润滑剂、乳化剂、发泡剂、清洁剂和除臭剂。它对皮肤和头发的亲合力好，它低毒、低刺激。

安全性 与其他季铵盐相近。EmcolE－607毒低和刺激性较其他季铵盐低。

3. 咪唑啉季铵盐

(1) 异硬脂基咪唑啉硫酸乙酯盐(Isostearyl ethylimdonium ethosulfate)[62]

结构式



物理和化学性质 Mona公司的产品Monaquat ISIES为琥珀色液体，活性物含量质量分数为100％，相对密度(25℃)1.03，水溶液(w=10％)pH值6.9。它不溶于矿物油，可溶(w=10％浓度)于水、乙醇丁基溶纤剂、芳香族碳氢化合物、氯化烃和氟化烃等。在水溶液和非水溶液体系，具有优良的抗静电、润滑、纤维软化和缓蚀等性能。

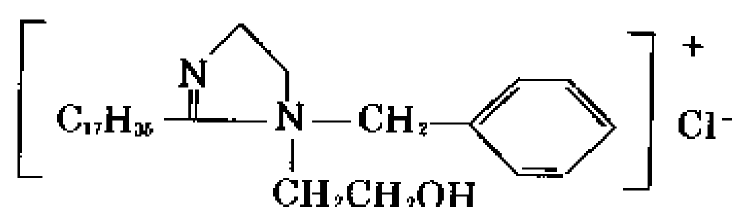
用途 用于护发素作为基质，用量质量分数为0.5％～3％，它能赋予头发优良梳理性、润滑、柔软和光泽；也用于发胶等护发制品。其他工业用作润湿剂、抗静电剂、纤维柔软剂和缓蚀剂等。

安全性 美国FDC化学品安全评价报道，Monaquat ISIES质量分数为5％溶液对眼睛的角膜和虹膜刺激性为零，但对结膜有明显的刺激作用，对皮肤的首次刺激指数为2。它完全可以生物降解。

市售商品 Monaquat ISIES(Mona)；Schercoquat IIS(Scher)，CTFA名为Quaternium－32。

(2) 异硬脂基苄基咪唑啉氯化物(Isostearyl benzylimidonium chloride)[61]

结构式



2－异硬脂基－1－羟乙基－1－苄基咪唑啉氯化物

物理和化学性质 Scher公司的产品Schercoquat ⅡB为深琥珀色粘稠液体，有芳香气味，活性物含量质量分数≥75％，总固体量质量分数≥90％，含乙醇质量分数10％。平均相对分子质量505，密度0.96g/cm³，水溶液(w=5.0％)pH值4～7。

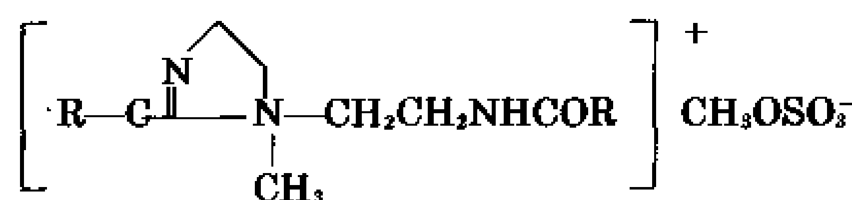
用途 用于护发素中作为头发调理剂；添加入护肤乳液中，能增加其对皮肤的亲合力，改善其水溶性，它不会与一般季铵盐缔合。

安全性 与其他咪唑啉季铵盐相近。

市售商品 Shercoquat IIB(Scher chem., Inc.)。

(3) 1－甲基－1－烷基氨基乙基－2－烷基咪唑啉硫酸甲酯盐(1－Methyl－1－alkylamidoethyl－2－alkyl imidazolinium methosulphates)[63]

结构式



CTFA名为: Quaternium－27

R＝牛油脂基、部分氢化牛油脂基、氢化牛油脂基、油酸肪基

物理和化学性质　表1－3－31列出Albright & Wilson公司Empigen FR系列产品物理化学性质。它具有优良抗静电、润湿、润滑和软化纤维的作用。对金属蚀腐作用较卤化物小。

表 1-3-31　Albright & Wilson公司的Empigen FR系列产品物理化学性质

商 品 名 (R基)	外 观 (20℃)	密度 $\rho/g\cdot cm^{-3}$ (20℃)	凝固点 $t/℃$	活性物含量 $w/\%$	平均相对分子质量	含水量 $w/\%<$	pH值 ($w=8\%$水溶液)
Empigen FRC75S (牛油脂基)	浅琥珀色混浊液体	0.95	12	75.0±2.0	723	2.0	4.0～6.5
Empigen FRC90S (牛油脂基)	浅琥珀色软浆状物	—	20	90.0±2.0	723	2.0	4.0～6.5
Empigen FRG75S (部分氢化牛油脂基)	浅琥珀色蜡状物	—	30	75.0±2.0	723	2.0	4.0～6.5
Empigen FRB75S (氢化牛油脂基)	浅琥珀色蜡状物	—	40	75.0±2.0	723	2.0	4.0～6.5
Empigen FRH75S (油酸脂基)	浅琥珀色透明或略有混浊液体	0.95	≤0	75.0±2.0	739	2.0	4.0～6.5

用途　主要用作调理剂和抗静电剂，用于护发素和发胶等制品。它是高效的天然和合成织物的柔顺剂。

安全性　低毒、低刺激。6％FRC75S的悬浮液刺激性十分低，不会引起过敏。LD_{50}(兔) 15ml(6％FRC75S水溶液)/kg。

市售商品　见表1－3－31。还有Carsoft S－75,S－90(Lonza);Rewoquat M5040, W7500(Rewo Chemical Group);Varisoft(Sherex);Amrnonyx 4080(Onyx);Nissan Cation AR－4 (Nippon Oil & Fats Co. Ltd)。

六、DNP阳离子表面活性剂[64]

结构式



$R_1[N^+R_2(R_3OH)_2]_n \cdot nA^-$

迪恩普(DNP)阳离子表面活性剂　R_1、R_2、R_3＝烷基；A^-＝阴离子

物理和化学性质　DNP属低聚型阳离子表面活性剂。由于DNP分子中含有多个羟基，因此，它与阴离子表面活性剂复配后，仍具有良好的亲水性，而不会沉淀分离或分层。质量分数为0.2％水溶液(20℃)表面张力28～30mN/m。DNP系列具有较低的表面张力，润湿能力较好，同时，HLB值范围也很宽，有明显的增稠效果及良好的乳化、分散、抗静电和柔软等性能。

用途　DNP的配伍性好，如DNP－OS用于二合一香波，具有良好吸附效果和抗静电能力，对头发有较显著的柔软效果，赋予头发良好的梳理性，并能增加头发的光泽和润滑。

安全性　据报道无刺激、无毒、无副作用，但未见详细安全性的数据。

市售商品　DNP系列产品(天津达一琦精细化工有限公司)。

第三节　非离子表面活性剂

非离子表面活性剂溶于或悬浮于水中不离解成离子状态，其分子也含有亲油基和亲水基，但其表面活性是由整个中性分子体现的。非离子表面活性剂的亲油基是由高碳脂肪醇、烷基酚、脂肪酸、脂肪胺和油脂等提供。亲水基是在水中不离解的羟基－OH和醚键结合—O—，它们是由环氧乙烷、多元醇、乙醇胺等提供的。由于这些亲水基团在水中不离解，故亲水性极弱，因此，只靠一个羟基和醚键结合是不能将很大的憎水基溶解于水的，它必须有多个这样的基结合，才能发挥它的亲水性。很大部分的非离子表面活性剂含有环氧乙烷，亲油基上加成的环氧乙烷分子数(n)越多，醚键结合—O—数就越多，亲水性也就越大，就越容易溶于水。非离子表面活性剂在水中的溶解行为与离子型表面活性剂不同，含有醚基或酯基的非离子表面活性剂在水中的溶解度随温度的升高而降低，当超过某一温度(浊点)时，溶液会出现混浊和相分离。混浊和相分离是可逆的，冷却时又可以恢复。当温度低于某一点时，混合物再次成为均相，这个温度称为“浊点”(T_p，Clouding point)。

非离子表面活性剂具有较高的表面活性，其水溶液的表面张力低，加溶作用强，并具有良好的乳化能力和洗涤作用，能在较广的pH值范围内使用，它对电解质的容忍度也高，能与各类表面活性剂匹配。非离子表面活性剂的生产和应用日益广泛。全世界非离子表面活性剂的产量约占表面活性剂总产量的40％，与阴离子表面活性剂相近。

根据非离子表面活性剂在水中的溶解度，可把它们分为三类：不溶型、悬浮型和可溶型。不溶型主要是多元醇脂肪酸酯，如硬脂酸甘油酯和山梨醇酯，其HLB值小于3，它们用作W/O型乳化剂或O/W型的油相稳定剂；水中悬浮型包括多元醇的酯类(如油酸山梨醇酯)和聚氧乙烯化合物(PEO 5～8mol)，其HLB值4～10；水可溶型包括含10mol或10mol以上环氧乙烷的非离子表面活性剂，其HLB值大于10，可作O/W型乳化剂。

现将非离子表面活性剂分成下列四大类进行讨论。

1. 醚类

① 脂肪醇聚氧乙烯醚。

② 烷基酚聚氧乙烯醚。

③ 乙氧基化羊毛脂。

④ 乙氧基化聚硅氧烷。

⑤ 聚醚。

2. 烷基醇酰胺

① 烷基乙醇酰胺。

② 乙氧基化酰胺。

3. 氧化胺及其衍生物

4. 酯类非离子表面活性剂

① 聚乙二醇脂肪酸酯。

② 乙氧基化甘油酯

(A) 乙氧基化单甘酯。

(B) 乙氧基化蓖麻油。

(C) 乙氧基化天然三甘酯。

③ 乙二醇酯及其衍生物。

④ 脂肪酸单甘油酯。

⑤ 聚甘油酯。

⑥ 失水山梨醇脂肪酸酯和聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯。

⑦ 蔗糖酯和葡萄糖酯。

⑧ 磷酸三酯。

⑨ *N*－烷基吡咯烷酮。

一、醚类非离子表面活性剂

醚类非离子表面活性剂是化妆品中使用较广泛的一类表面活性剂，本节所讨论的醚类非离子表面活性剂只限于POE链末端为—OH基的醚类，乙氧基化羊毛脂也列入此类。

1. 脂肪醇聚氧乙烯醚[65~67]

结构式



$R(OCH_2CH_2)_nOH$

脂肪醇聚氧乙烯醚





$R(OCH(CH_3)—CH_2)_nOH$

脂肪醇聚氧丙烯醚

R＝C_{12}～C_{16}烷基、C_{12}～C_{16}混合烷基、C_{13}带支链的烷基、油醇基

n＝2～50

物理和化学性质　表1－3－32列出Croda公司的Volpo N系列化妆品级油醇聚氧乙烯醚的物理化学性质和用途，这类化合物的活性物含量质量分数为100％，酸值＜0.5，质量分数为3％水溶液或悬浮液pH值6.0～7.5。表1－3－33列出Croda公司的Volpo CS系列鲸蜡－硬脂醇聚氧乙烯醚的物理化学性质和用途，其活性物含量质量分数为100％，酸值＜0.5，质量分数为3％水溶液pH值6.0～7.5。表1－3－34列出以C_{12}～C_{14}脂肪醇为主要成分的C_{10}～C_{18}脂肪醇聚氧乙烯醚［Genapol C(American Hoechst)］的物理化学性质，它们具有良好的去污、脱脂、润湿、乳化和分散作用，含有9mol脂肪醇聚氧乙烯醚是低泡洗涤剂常用的非离子表面活性剂。

十六醇聚氧丙烯醚$CH_3(CH_2)_{15}$—［$OCH(CH_3)—CH_2$］$_n$—OH是化妆品中应用较广泛的原料之一，它是优良的润滑剂，并具有很好的分散、溶解和润滑能力。表1－3－35列出Croda公司Procetyl系列十六醇聚氧丙烯醚的物理化学性质和用途。

用途　见表1－3－32至表1－3－35。

表 1-3-32　　Croda公司Volpo N化妆品级油醇聚氧乙烯醚的物理化学性质和用途[65]

商品名		Volpo N3	Volpo N5	Volpo N10	Volpo N15	Volpo N20
EO平均数n/mol		3	5	10	15	20
外观(25℃)		透明至稍有混浊液体	混合液体	软浆状液	软固体	软固体
羟值		130～150	106～122	75～90	58～70	45～55
碘值		58～66	48～56	33～38	23～28	19～24
HLB值		6.6	9.0	12.4	14.2	15.4
溶解性①	水	○	◐	●	●	●
	乙醇	●	●	●	●	●
	白矿油	●	◐	◐	◐	○
	煤油	●	◐	◐	◐	○
	三氯乙烷	●	●	●	●	●
	硬脂酸丁酯	◐	◐	◐	◐	◐
	油酸	●	●	◐	◐	◐
	花生油	●	◐	◐	◐	◐
	油醇	●	◐	◐	◐	○
乳化性能②	白矿油	●	●	◐	○	○
	煤油	○	●	◐	◐	○
	三氯乙烷	○	○	○	○	◐
	油酸	○	○	○	◐	●
	花生油	●	◐	○	○	○
	油醇	○	○	◐	●	●
用途		不饱和油脂组成W/O型重要的乳化剂，与其他高HLB值乳化剂结合可用于O/W体系。用作醇膏和湿粉溴酸染料加溶剂，优良泡沫浴油分散剂，与磷酸酯复配制备冻胶状透明胶体的微乳液。典型用量：w=0.5%～5%		优良的O/W乳化剂，特别适用于不饱和油脂体系。很好的加溶剂，典型用量：w=0.5%～5%		特别适用于透明水溶性丙烯酸类(Carbopol)透明啫喱的香精加溶剂。典型用量：w=0.5%～5%
同类产品商品名		Procol OA－3 (Protameen) Genapol O－020 (American Hoechst) Lipocol O－3 (Lipo)	Eumulgin 05 (Henkel) Procol－OA－5 (Protameen) Genapol O－050 (Amercian Hoechst) Lipocol O－5 (Lipo) E－5水溶性油醇(大连建设化学厂)	Brij,96,97 (ICI Americas) Ameroxol OE－10 (Amerchol) Eumulgin O－10 (Henkel) Lipocol O－10 (Lipo) NikkolBO－10TX (Nikko) E－10水溶性油醇(大连建设化学厂)	Procol OA－15 (Protameen) Emalex (NihonEmulsion)	Procol OA－20 (Protameen) Brij 98,99 (ICI Amercas) Genapol C－200 (American Hoechst) Lipo O－20 (Lipo)

注：①● 至w=10%溶解或混溶，○不溶解或混溶，◐部分溶解或混溶

②● 乳化良好，○乳化很差或不乳化，◐可乳化，但需试验确定条件

表 1-3-33　Croda公司Volpo CS系列鲸蜡-硬脂醇聚氧乙烯醚的物理化学性质和用途[85]

商品名		Volpo CS3	Volpo CS5	Volpo CS10	Volpo CS15	Volpo CS20
EO平均数n/mol		3	5	10	15	20
外观(25℃)		白色软蜡状固体	白色软蜡状固体	白色软蜡状固体	白色固体	白色硬固体
羟值		145~155	120~130	85~95	65~75	50~60
碘值 <		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
HLB值		7.3	9.5	12.9	14.6	15.6
溶解性①	水	○	○	◐	◐	●
	乙醇	●	●	●	●	●
	白矿油	◐	◐	◐	○	○
	煤油	●	◐	◐	○	○
	三氯乙烷	●	●	●	●	●
	硬脂酸丁酯	◐	◐	◐	○	○
	油酸	●	●	●	●	●
	花生油	◐	◐	◐	◐	◐
	油醇	●	◐	◐	◐	◐
乳化性能②	白矿油	○	●	◐	○	○
	煤油	○	●	●	◐	○
	三氯乙烷	○	○	○	○	◐
	硬脂酸丁酯	◐	◐	◐	◐	◐
	油酸	○	○	○	◐	●
	花生油	◐	●	○	○	○
	油醇	○	○	●	●	●
用途		低中HLB值O/W型体系的乳化剂，在复配时有协同作用		O/W型体系乳化剂，常与C_{16}、C_{18}醇类复配成自乳化蜡，可提高乳液稳定性		O/W型体系乳化剂，适用于油相含饱和脂肪酸体系和C_{16}、C_{18}醇的体系
同类产品商品名		Procol CS-4 (Protameen) Hostacerin T-3 (American Hoechst)	Procol CS-5 (Protameen) Cremophor A 6(Basf) Genapol F050 (American Hoechst)	Procol CS-10 (Protameen) Cremophor A 11(Basf) Genapol T-110 (American Hoechst) Lipocol SC-10 (Lipo)	Genapol T-150 (American Hoechst) Lipocol SC-15 (Lipo) Macol CSA-15 (Mazer)	Procol CS-20 (Protameen) Cremopher A 25(Basf) Genapol T-180 (American Hoechst) Lipocol CS-20 (Lipo) Eumulgin B-2 (Henkel) Macol CS-20 (Mazer)

注：①② 见表1-3-32 注①和②

表 1-3-34 American Hoechst公司Genapol C系列$C_{12}\sim C_{14}$脂肪醇聚氧乙烯醚物理化学性质[66]

商品名		Genapol C－050	Genapol C 080	Genapol C－100	Genapol C－200
EO平均数n/mol		5	8	10	20
外观(20℃)		无色液体	白色软浆状物	白色浆状物	白色蜡状
溶解性20℃(24h后)	w=1%水溶液	混浊	透明	透明	透明
	w=10%白矿油溶液	乳白	混浊	混浊	混浊
	w=10%二甲苯溶液	透明	透明	透明	透明
密度ρ/g·cm^{-3}(50℃)		0.94	0.97	0.99	1.03
粘度η/mPa·s(50℃)		16±4	22±4	30±5	50±5
折光指数n(50℃)		1.445	1.448	1.450	1.453
凝固点t/℃		12±4	21±4	26±4	—
浊点* t/℃	水溶液	—	>70	89.5～91.5	
	二甘醇单丁醚溶液	71.5～73.5	83～85	—	—
	含NaCl水溶液		—	—	76～78
HLB值		10	13	14	16
用途		洗涤剂、乳化剂、润湿剂、消泡剂、加溶剂、调理剂和颜料分散剂			

注：水溶液浓度1g/100ml；二甘醇单丁醚溶液：5g/25ml，质量分数为25%二甘醇单丁醚溶液；NaCl溶液：1g/100ml，质量分数为10%NaCl溶液

表 1-3-35 Croda公司Procetyl系列十六醇聚氧丙烯醚的物理化学性质和用途

商品名		Procetyl 10		Procetyl 20		Procetyl 30		Procetyl 50	
PO平均数n/mol		10		20		30		50	
外观(25℃)		透明液体		透明液体		透明液体		透明液体	
颜色(APHA) ≤		100		100		100		100	
酸值 ≤		1		1		1		1	
羟值		75～85		50～60		30～45		20～40	
溶解性*	溶液浓度(w%＝)	10%	50%	10%	50%	10%	50%	10%	50%
	丙酮	C	C	C	C	C	C	C	C
	蓖麻油	C	C	C	C	C	C	C	C
	十六醇(熔融)	C	C	C	C	C	C	C	C
	吐温 20	C	I	C	I	C	I	I	I
	乙酸乙酯	C	C	C	C	C	C	C	C
	乙醇	C	C	C	C	C	C	C	C
	肉豆蔻酸异丙酯	C	C	C	C	C	C	C	C
	液体羊毛脂	C	C	C	C	C	C	C	C
	白矿油	C	C	C	C	C	C	I	I
	油酸	C	C	C	C	C	C	C	C
	油醇	C	C	C	C	C	C	C	C
	橄榄油	C	C	C	C	C	C	C	C
	CFC－11	C	C	C	C	C	C	C	C
	丙二醇	I	I	I	I	I	I	I	I
	硅油	I	I	I	I	I	I	I	I
	水	I	I	I	I	I	I	I	I
	白凡士林(熔融)	C	C	C	C	C	C	C	C
	白凡士林	S	S	S	S	S	S	S	S
性质和用途		对氧化稳定，不与大多数其他化妆品原料反应，在酸碱中稳定，能与阳离子和阴离子表面活性剂复配。在护发类制品中可部分或全部代替白矿油，十分适用于制造透明含醇啫喱和乳液，赋予头发光泽，有定型作用。可用作发胶类树脂增塑和增稠剂。在护肤制品中用作润滑剂，对皮肤有愉快的干爽的润滑感；在皮肤清洁剂中，利用其溶解能力和润湿性可有效地清除面部油污。在沐浴制品中，利用分散和悬浮作用可制得低温透明浴油，可代替其他润滑剂。在气雾制品中，由于它溶于乙醇和喷射剂，作用抗粘剂和阀门润滑剂。美容化妆品中，用作颜料载体，可产生细滑的、不油腻、不粘的膜							
同类产品商品名		Nikkol PBC－43,44,(Nikko) Wickenol－707(Wicken)							

* C：溶解呈透明溶液，I：不溶解，S：呈软浆状胶冻

安全性　多年来，在化妆品中长期使用，很少见有不良作用，可认为是安全无毒的。

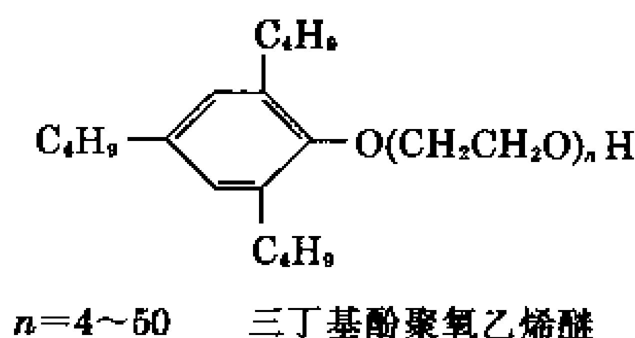
市售商品，除表1－3－32～表1－3－35所列的国外商品外，还有AEO－3，－5，－7，－9，－15，－20；平平加－9(北京华源精细化工厂，天津市助剂厂、江苏海安石油化工厂、河北邢台助剂厂)。

2. 烷基酚聚氧乙烯醚[68]

结构式



$n=2\sim100$　　壬基酚聚氧乙烯醚



$n=4\sim50$　　三丁基酚聚氧乙烯醚

物理和化学性质　表1－3－36列出Empilan NP系列壬基酚聚氧乙烯醚的物理化学性质和用途。EO摩尔数在15以上时，产品在室温下为固体，EO摩尔数在10以下为淡黄色液体，EO摩尔数8以上的产物具有良好的水溶性。根据所含EO摩尔数的多少，可发挥其各自的润湿性、渗透性、乳化－分散性和去污力等优良性能。在过去，曾大量用于洗涤剂配方中，但因其生物降解性差，用量逐渐减少，而被脂肪醇聚氧乙烯醚所代替。它在脱脂力和乳化力方面较为突出，在很多特殊用途中仍得到广泛的使用。

表 1-3-36　　Empilan NP系列壬基酚聚氧乙烯醚的物化性质和用途

商品名	Empilan NP6	Empilan NP8	Empilan NP10	Empilan NP30	Empilan NP40
EO平均数n/mol	6	8	10	30	40
外观(25℃)	透明液体	透明液体	透明液体	蜡状固体	蜡状固体
颜色(Hazen) <	30	30	30	50(熔融)	50(熔融)
HLB值	10.9	12.3	13.3	17.1	17.8
浊点t/℃(w=1%水溶液)	—	32～37	60～65	100	—
羟值/mgKOH·g^{-1}	116±5	98±5	85±5	37±3	28±4
水含量w/% <	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
聚乙二醇含量w/% <	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
pH值(w=5%水溶液)	5～7	5～7	5～7	4～8	5～8
用途	洗涤剂，加溶剂、润湿剂、渗透剂、分散剂和乳化剂			匀染剂、钙皂分散剂，乳液聚合乳化剂	
同类产品商品名	Igepol CO－210,430,520,530,610,710,730,850,890,970(GAF); Naxonic NJ－40,60,100(Ruegers－Nease);Macol NP－2,4,5,6,7,8,10,15,20,30,40,50,100(Mazer);Triton N－57,101,(Rohm & Haas); Surfonic N－40,60,95,100,102,150,200,300(Texaco);Carsonon N－2,4,6,8,10,30,40,50,100(Lonza). 国内产品：TX－4,7,9,10,40(北京华源精细化工厂、上海高桥石化化工三厂); OP 4,7,9,10,40(辽宁旅顺化工厂，北京市洗涤剂厂)				

用途　见表1－3－36。

安全性　浓液的脱脂和渗透作用强，对皮肤有刺激作用。在化妆品使用浓度下是安全的，未见有不良反应的报道。

3. 乙氧基化羊毛脂

详见本书羊毛脂衍生物部分。

4. 乙氧基化聚硅氧烷

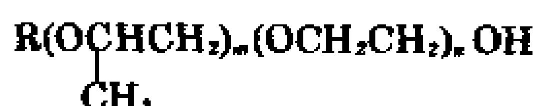
详见本书聚硅氧烷部分。

5. 聚醚(Polyethers或Propoxylated POE ethers)[69]

结构式



乙氧基化聚氧丙烯醚(Ethoxylated PPG－m Ether，一般$x=y$)，如BASF－Wyandotte公司的Pluronic系列产品(CTFA名：Poloxamer)



乙氧基化脂肪醇聚氧丙烯醚(Ethoxylated PPG－m Alkyl ether)，如Croda公司Procetyl AWS产品



丙氧基化聚氧乙烯醚(Propoxylated POE－m Ether，一般$x=y$)，如BASF－Wyandotte公司的Pluronic R系列产品(CTFA名为Meroxapol)

物理和化学性质　聚醚是由环氧乙烷和环氧丙烷共聚得到的嵌段聚合物(Block polymer)，它以聚氧丙烯为疏水基，以聚氧乙烯为亲水基构成的一种高分子型非离子表面活性剂。在通式：R—$(C_2H_4O)_x$［$CH(CH_3)CH_2O$］$_m(C_2H_4O)_y$OH和R—［$CH(CH_3)CH_2O$］$_x$—$(C_2H_4O)_m$—［$CH(CH_3)CH_2O$］$_y$OH中，R可以为烷基或H；m平均值>16；$x=y$，x值2～128，$(C_2H_4O)_{x+y}$占化合物总量10%～80%。控制EO和PO数量及比例，可制得HLB值1～30的各类产物。表1－3－37至表1－3－39列出BASF Wyandotte公司聚醚产品的物理化学性质。

用途　它是优良的润湿剂、悬浮剂、乳化剂、加溶剂和分散剂。HLB值<3的产品可作消泡剂，可根据不同用途选择不同HLB值产品。这类产品对皮肤作用温和，可用于各类化妆品和医药。在其他工业中，也有很广泛的应用。

Croda公司的Procetyl AWS，PPG－8十六醇聚氧乙烯醚$CH_3(C_2H_2)_{14}CH_2$(OCH$(CH_3)CH_2$］$_8(OCH_2CH_2)_2$OH，它是具有很好润滑作用的多功能表面活性剂，它可用作香精加溶剂、浴剂和香波的润滑剂和稳泡剂，有减少因过分脱脂产生粗糙感，抗静电和增加调理性；用于发胶可与大多数树脂匹配，形成不粘的透明膜；用于剃须膏和护肤品作乳化剂或助乳化剂。也用于抑汗剂和湿粉作润湿剂及分散剂。

安全性　Pluronic L－44、62、64的LD_{50}(大鼠)5g/kg；PluronicL－68(小鼠)LD_{50}15g/kg，对大鼠、兔和狗均无急性经口毒性，安全性较高。

表 1-3-37　BASF Wyandotte公司的Pluronic 31～77系列(CTFA名为Poloxamer)聚醚的物理化学性质

Pluronic No.[①]	平均相对分子质量	PO,EO平均数[②] n/mol			相对密度d (25°/4℃)	Brookfield 粘度η/mPa·s (25℃)	倾点 t/℃	折光指数n (25℃)	浊点t/℃ (w=1%水溶液)	熔点 t/℃	表面张力γ/mN·m⁻¹(25℃, w=0.1%水溶液)	HLB值范围 (25℃)
		x(EO)	m(PO)	y(EO)								
L-31	1100	2	16	2	1.02	165	-32	1.4515	37	—	46.9	1～7
L-35	1900	11	16	11	1.06	340	7	1.4593	77	—	48.8	18～23
L-38	5000	46	16	46	1.07	260(77℃)	—	—	>100	45	52.2	>24
L-42	1630	5	21	5	1.03	250	-26	1.4541	37	—	46.5	7～12
L-43	1850	7	21	7	1.04	310	-1	1.4563	42	—	47.3	7～12
L-44	2200	11	21	11	1.05	440	16	1.4580	65	—	45.3	8～12
L-61	2000	3	30	3	1.01	285	-29	1.4520	24	—	43.5	1～7
L-62	2500	8	30	8	1.03	400	-4	1.4550	32	—	42.8	1～7
L-63	2650	10	30	10	1.04	490	10	1.4562	34	—	43.3	7～12
L-64	2900	13	30	13	1.05	550	16	1.4575	58		43.2	12～18
P-65	3400	19	30	19	1.06	180(60℃)	27	—	82	30	46.3	12～18
F-68	8350	75	30	75	1.06	1000(77℃)	—	—	>100	52	50.3	>24
L-72	2750	8	35	8	1.03	510	-7	1.4542	25	—	39.0	1～7
P-75	4150	24	35	24	1.06	250(60℃)	27	—	82	34	42.8	12～18
F-77	6600	52	35	52	1.04	415(77℃)	—	—	>100	48	47.0	>24

注：① L表示液体，P表示浆状物，F表示粉末状固体，活性物含量均为质量分数100%，w=2.5%水溶液pH值5～7.5

② PO表示环氧丙烷，EO表示环氧乙烷；x,m,y含义见结构式

表 1-3-38　BASF Wyandotte公司的Pluronic 81～127系列(Poloxamer)聚醚的物理化学性质

Pluronic No.	平均相对分子质量	PO,EO平均数n/mol			相对密度d (25°/4℃)	Brookfield 粘度η/mPa·s (25℃)	倾点 t/℃	折光指数n (25℃)	浊点 t/℃	熔点 t/℃	表面张力γ/mN·m (25℃, w=0.1%水溶液)	HLB值范围 (25℃)
		x(EO)	m(PO)	y(EO)								
L-81	2750	6	39	6	1.02	475	-37	1.4526	20	—	43.7	1～7
P-84	4200	22	39	27	1.04(60℃)	265(60℃)	18	—	74	34	42.0	12～18
P-85	4600	27	39	27	1.03(60℃)	310(60℃)	29	—	85	40	42.5	12～18
F-87	7700	62	39	62	1.04(77℃)	700(77℃)	—		>100	49	44.0	>24
F-88	10800	97	39	97	1.06(77℃)	2300(77℃)	—	—	>100	54	48.5	>24
L-92	3650	10	47	10	1.03	700	7	1.4547	26	—	35.9	1～7
P-94	4600	21	47	21	1.04(60℃)	110(60℃)	33		76	37	39.6	
F-98	13500	122	47	122	1.06(77℃)	2700(77℃)	—	—	>100	55	43.0	>24
L-101	3800	7	54	7	1.02	800	-23	1.4524	15	—	34.9	1～7
P-103	4950	20	54	20	1.04(60℃)	285(60℃)	21	—	86	30	34.4	7～12
P-104	5850	31	54	31	1.04(60℃)	550(60℃)	32	—	81	37.5	33.1	12～18
P-105	6500	38	54	38	1.05(60℃)	800(60℃)	35	—	91	42	39.1	12～18
F-108	14000	128	54	128	1.06(77℃)	8000(77℃)	—	—	>100	57	41.2	>24
L-121	4400	6	67	6	1.02	1200	5	1.4527	14	—	33.0	1～7
L-122	5000	13	67	13	1.01	290	20	1.4558	19	—	33.0	1～7
P-123	5750	21	67	21	1.02(60℃)	350(60℃)	31	—	90	31	34.1	7～12
F-127	12500	98	67	98	1.05(77℃)	3100(77℃)	—	—	>100	56	40.6	18～23

表 1-3-39　　BASF Wyandotte公司的Pluronic R系列(Meroxapol)聚醚的物理化学性质

Pluronic R* No.	平均相对分子质量	PO,EO平均数n/mol			相对密度d (25°/4℃)	Brookfield粘度η/mPa·s (25℃)	倾点 t/℃	折光指数n (25℃)	浊点 t/℃ (w=1%溶液)	熔点 t/℃	表面张力γ/mN·m⁻¹(25℃, w=0.1%水溶液)	HLB值 (25℃)
		x(PO)	m(EO)	y(PO)								
10R5(液体)	1970	7	22	7	1.05	400	15	1.4587	69	—	50.9	21.0
10R8(片状固体)	5000	7	91	7	1.062(77℃)	—	—	—	99	46	54.1	33.0
17R1(液体)	1950	12	4	12	1.018	300	−27	1.4516	32	—	33.0	4.0
17R2(液体)	2100	12	9	12	1.030	350	−25	·	39	—	41.9	8.0
17R4(液体)	2700	12	23	12	1.048	560	18	1.4572	47	—	44.1	16.0
17R8(片状固体)	7500	12	136	12	1.064(77℃)	—	—	··	81	53	47.3	32.0
25R1(液体)	2800	18	6	18	1.017	460	−27	1.4521	28	—	36.3	2.3
25R2(液体)	3120	18	14	18	1.039	680	−5	1.4541	33	—	37.5	6.3
25R4(液体)	3600	18	34	18	1.046	1110	25	1.4574	40	—	40.9	14.3
25R5(浆状)	4500	18	51	18	1.036(60℃)	—	—	—	40	33	43.5	18.3
25R8(片状固体)	9000	18	163	18	1.062(77℃)	—	—	—	80	56	46.1	30.3
31R1(液体)	3200	21	7	21	1.018	578	−25	1.4522	25	—	34.1	1.7
31R2(液体)	3400	21	15	21	1.030	818	9	1.4542	30	—	38.9	5.7
31R4(浆状)	4300	21	39	21	1.028(60℃)	—	—	—	31	26	41.2	13.7

* 活性物浓度均为质量分数100%，w=2.5%水溶液pH值为中性。溶解性(溶解度>10g/100mL溶剂)：HLB值<5时不溶或难溶于水，其余产品均溶于水、丙二醇、二甲苯、异丙醇、乙酸乙酯、过氯乙烯和肉豆蔻酸异丙酯

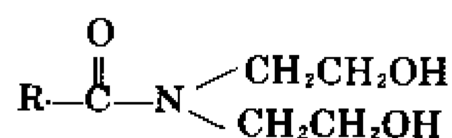
Procetyl AWS已是完全确认为安全的化妆品原料，对兔眼睛不产生任何刺激作用，兔皮肤一次性刺激指数为2.0，人类皮肤敷贴试验证实不会产生急性刺激和过敏，LD_{50}(鼠) 3.05mL/kg。

市售商品　见表1－3－37至表1－3－39。国内产品：消泡剂7010(天津天助精细化学公司)。

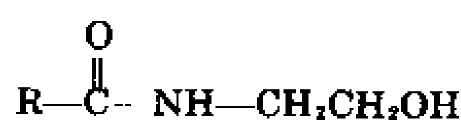
二、烷基醇酰胺

1. 烷基乙醇酰胺(Alkanolamides)[70]

结构式

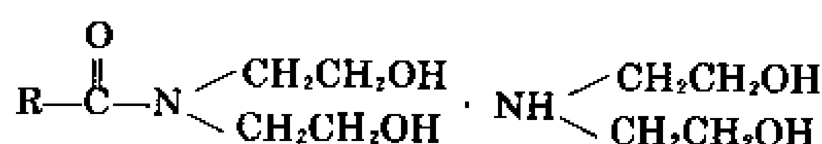


1∶1　烷基二乙醇酰胺

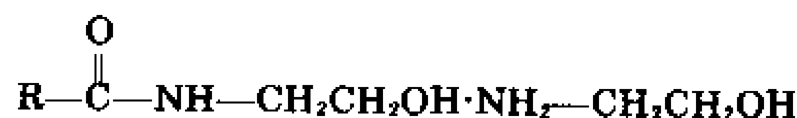


1∶1　烷基单乙醇酰胺

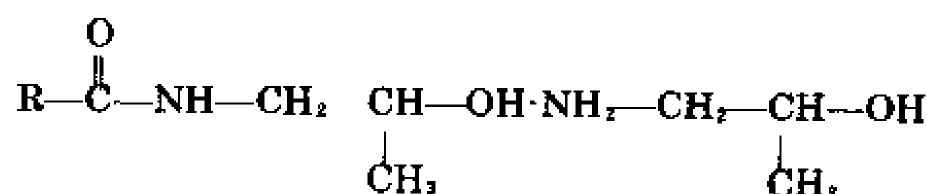
R＝C_{12}～C_{18}烷基、椰子脂基、牛油脂基、天然油脂基、油酸脂基、亚油酸脂基



1∶2　烷基二乙醇酰胺(Alkanolamide DEA)



1∶2　烷基单乙醇酰胺(Alkanolamide MEA)



1∶1　烷基单异丙醇酰胺(Alkanolamide MIPA)

物理和化学性质　烷基醇酰胺是由脂肪酸和单乙醇胺或二乙醇胺缩合制得，它是一类多功能的非离子表面活性剂。它的性能取决于组成的脂肪酸和烷醇胺的种类、两者之间的比例和制备方法。脂肪酸与单乙醇胺按1∶1摩尔比反应，主要产物为脂肪基单乙醇酰胺，称为"超级酰胺"(Superamide)，此外，由于中和及其他缩合反应存在，产物中含有脂肪酸乙醇胺单酯$RCOOCH_2CH_2NH_2$和脂肪酸酰胺单酯$RCOOCH_2CH_2NHCOR$，如果与二乙醇胺反应，还会生成脂肪酸乙醇胺双酯$RCOOC_2H_4NHC_2H_4OOCR$和脂肪酸酰胺双酯$(RCO-OCH_2CH_2)_2NCOR$。

脂肪酸与烷醇胺按1∶2摩尔比反应，制得的缩合物称为Kritchevsky型酰胺。产物中除含有上述副产物外，还会含有吗啉和哌嗪类化合物。市售的烷基二乙醇酰胺组成(以质量分数计)：脂肪基二乙醇酰胺60％(工业品)、90％(精制品)；二乙醇胺23％(工业品)、7.0％(精制品)；脂肪酸5％(工业品)，0.5％(精制品)；脂肪酸胺基酯和酰胺酯12％(工业品)、2.5％(精制品)。

烷基醇酰胺有许多特殊性质，与其他聚氧乙烯型非离子表面活性剂不同，它没有浊点，其水溶性是依靠过量的二乙醇胺加溶作用，单乙醇酰胺和1∶1型二乙醇酰胺的水溶

性较差，但能溶于表面活性剂水溶液中。烷基醇酰胺具有使水溶液和一些表面活性剂体系增稠的特性，它具有良好增泡、稳泡、抗沉积和脱脂能力，此外，还具有一定缓蚀和抗静电性能。除使用一般脂肪酸制备烷基醇酰胺外，Croda公司还利用天然油脂生产出天然油脂基二乙醇酰胺(Incromides系列)，它是专供高级化妆品使用的烷基醇酰胺。这一系列烷基醇酰胺是以天然油脂为原料(1：1)，如杏仁油、巴巴苏油、橄榄油、芝麻油和麦胚芽油等。一般与阴离子表面活性复配(阴离子表面活性剂：烷基醇酰胺＝4：1)，用于香波、泡沫浴剂，液体皂和浴剂，可增稠、稳泡、润滑和使产品有良好用后感。

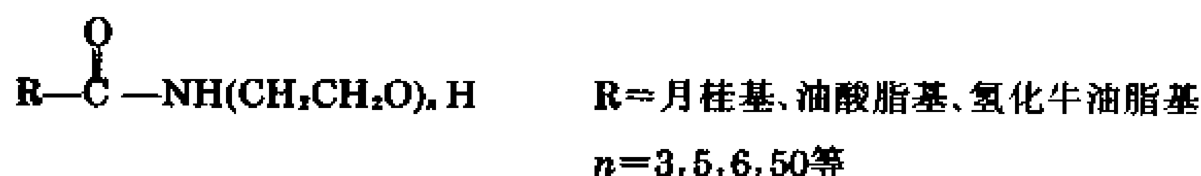
表1－3－40、表1－3－41列出(1：1)和(1：2)脂肪酸基二乙醇酰胺的物理化学性质和用途。

用途　见表1－3－40、表1－3－41。

安全性　在化妆品使用的条件下，可认为是安全的，也有报道认为，含有游离的二乙醇胺可能会生成致癌的亚硝基化合物，但作用机理还未清楚。

2. 乙氧基化酰胺(Ethoxylated amides)[53]

结构式

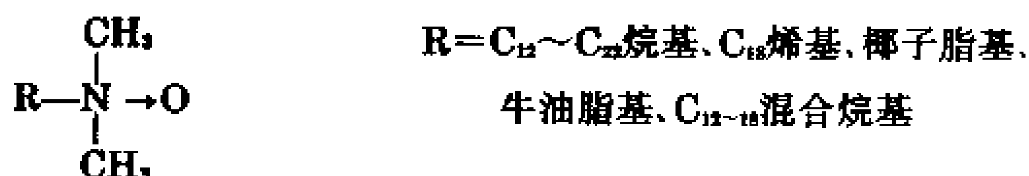


物理和化学性质　乙氧基化酰胺是由烷基酰胺与环氧乙烷反应制得。它的水溶性取决于烷基碳链长短和EO摩尔数，它在中等酸性介质的稳定性比在碱性介质高，在化妆品使用的条件下，它具有足够的稳定性，其发泡作用不良。表1－3－42列出Akzo公司的Ethomid系列乙氧基化酰胺的物理化学性质和用途。

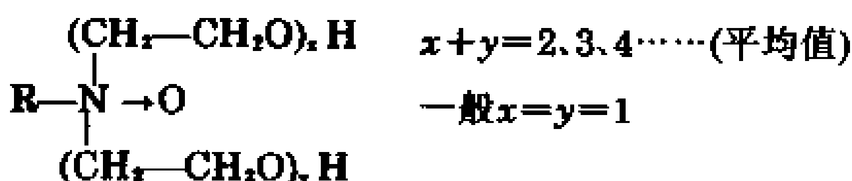
安全性　可在化妆品中安全使用，未见有不良反应的报道。

三、氧化胺及其衍生物(Amine oxide and it's derivatives)[53]

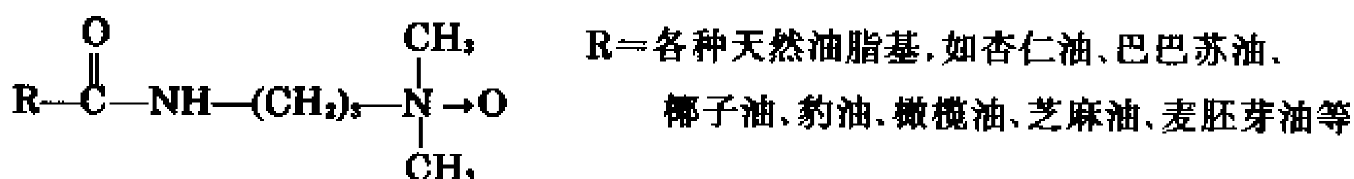
结构式



烷基二甲基氧化胺



二(2－羟乙基)烷基氧化胺



N,*N*－二甲基－3－油脂基酰胺基丙基氧化胺

表 1-3-40　　Scher公司的Schercomid系列(1：1)脂肪酸基二乙醇酰胺物理化性质和用途

项目 \ 商品名	Schercomid SL-Extra	Schercomid SM	Scheraomid SLL	Schercomid SLA	Schercomid SCE	Schercomid SO-A	Schercomid TO-2	Schercomid SI	Schercomid SLS
脂肪酸	月桂酸	肉豆蔻酸	月桂/肉豆蔻酸	C_{12}～C_{18}酸	椰子脂肪酸	油酸	牛油脂肪酸	异硬脂酸	亚油酸
外观(25°C)	略带气味、白色结晶	略带氨味、淡黄色蜡状固体	略带水果香、黄色透明液体	略带水果香、黄色液体	略带气味、浅琥珀色粘稠液体	略带典型油酸气味、浅琥珀色透明液体	略带特征气味、深琥珀色透明液体	略带气味、黄色透明粘液，放置部分胶凝	略带水果气味、琥珀色透明液体
相对密度d(25°/4°C)	0.97(45°C)	0.93(60°C)	0.963	0.96	0.97	0.95	0.990	0.950	0.980
冻凝点t/°C	—	---	5.0	20±2	1.0	--	<-5	14	—
熔点t/°C	42	48±4	—	—	—	—	.	—	--
酰胺含量w/% >	88	87	88	88	88	75.0	60	78	80
酸值/KOHmg·g⁻¹ <	1.0	2.0	1.0	1.0	2.0	8.0	13～17	2.0	2.0
羟值/KOHmg·g⁻¹	20～40	20～40	20～40	20～40	20～40	40～60	120～140	15～40	20～40
pH值(w=10%溶液或悬浮液)	---	10.2±0.5	10.2±0.5	10.2±0.5	—			--	
溶解性	溶于乙醇、乙二醇、乙二醇酯、低碳烷烃、芳香烃、氯化烷烃和天然油脂，可分散于水和白矿油中				溶于乙醇、乙二醇、乙二醇酯、多元醇、低碳烷烃、芳香烃氯化烷烃、白矿油和天然油脂，可分散于水中				
用途	用作香波、浴剂、液洗等的增稠、增泡和稳泡剂，烷烃和芳烃的O/W乳化剂	用作香波、浴剂、洗面奶的增稠、增泡剂，润滑头发，减少粗糙感，膏霜和乳液乳化剂	增稠、增泡剂，用于温和香波、泡沫浴剂、气雾型剃须膏、按摩膏、洗手皂、O/W型乳化剂	增稠、增泡、稳泡剂，用于香波、泡沫浴剂、洗涤剂	用于K_{12}、LAS、AES体系增稠、稳泡剂，如香波、泡沫浴剂、清洁精、地毯洗涤剂、最常用的醇酰胺	W/O乳化剂、润滑剂和调理剂	用作香波稳泡剂和调理剂，W/O型乳化剂、增稠剂、颜料分散剂	微酸性香波的头发调理剂、增稠剂，盐容忍度高，使皮肤柔软，良好乳化剂，与多元醇形成稠嗜喱型制剂	用于香波和润肤膏霜中作为头发和皮肤的调理剂，W/O型乳化剂、增稠剂、颜料分散剂、相对分子质量高的烃类乳化剂
市售同类产品	Monamids 150LW (Mona) Super Amide L-9(Onyx) Varamide L-1(Sherex) Ninol P-616 (stepan)	Monamids 150-MW (Mona) Protamide MRCA (Protameen)	Monamids 150-LMWC (Mone) Protamide LM 73 (Protameen)	Monamids 150ADY (Mona)	Monamids 150-ADD (Mona) Witcamide 5130(Witco) Standamid KD(Hekel) Mazamid80 (Mazer)	Unamide O (Lonza) Witcamide 511c (Witco) Mazamide O-20(Mazer) Ninol201 (Stepan)	Cyclomide (Witco) Mackamide T(McIntyre)	Monamide 150-IS (Mona) Witcamide 823/10(Witco) Standamid ID(Hekel)	Monamid 15-70W (Mona) Protamide 15-W (Protameen)

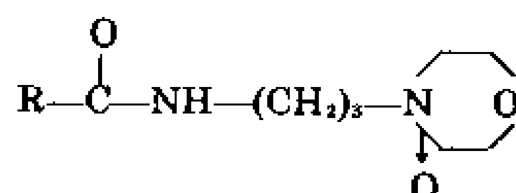
表 1-3-41 **Mona公司的Monamines系列(1∶2)**

脂肪酸基二乙醇酰胺的物理化学性质和用途

项目 \ 商品名		Monamines ACO-100	Monamines LM-100	Monamines ADY-100	Monamines ADD-100	Monamines T-100
脂肪酸		月桂酸	月桂/肉豆蔻酸	C_{12}~C_{18}酸	椰子油脂肪酸	牛油脂肪酸
外观(20℃)		浆状液	液体	液体	液体	液体
离子性质		非离子-阴离子	非离子-阴离子	非离子	非离子	非离子-阴离子
相对密度d(20°/4℃)		1.01	1.02	0.98	1.02	0.97
pH值(w=10%溶液)		9.5~10.5	9.5~10.5	10.5~11.5	9.5~10.5	10.0~11.0
活性物含量w/%		100	100	100	100	100
颜色(GVCS-33)		≤5	≤5	≤9	≤3	≤10
酸值/KOHmg·g^{-1}		10~14	18~23	0~2	2~6	10~16
碱值/KOHmg·g^{-1}		180~200	160~175	110~130	105~125	100~120
溶解性(w为10%浓度)	水	溶	溶	分散	溶	分散
	乙醇	溶	溶	溶	溶	溶
	氯代烃	溶	溶	分散	溶	溶
	芳香烃	溶	溶	分散	分散	溶
	溶剂汽油	不溶	不溶	溶	不溶	溶
	煤油	不溶	不溶	溶	不溶	溶
	白矿油	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
	天然油脂	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
用途		增泡和稳泡剂、乳化剂、洗涤剂、润湿剂、缓蚀剂、增稠剂、润滑剂和分散剂。化妆品中;用于香波、泡沫浴剂和护发素。洗涤剂工业,用于干洗剂、餐具清洁剂、金属清洁剂、洗手皂和无水洗手清洁剂。此外,还用作润滑剂、防锈剂、地毯洗涤剂、无尘皂粉、金属抛光剂、乳化蜡、颜料悬浮剂、农药喷雾剂、燃油添加剂和皮革及毛皮制剂等。				
同类产品商品名		Jordamide 1214 (Jordan), Protamide L-5560 (Protameen), Unamid J-56(Lonza)	Protamide LM-5560 (Protameen)	Jordamide J-10,1281 (Jordan), Manromid CDX(Manro)	Protamide CKD,CME-Co (Protameen), Standamid PD,KDM (Henkel) 国内产品: 6501 (生产厂很多)	Armid HEL (Akzo)

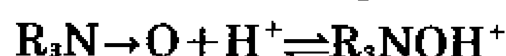
表 1-3-42　　　　Akzo公司的Ethomid系列乙氧基化酰胺的物理化学性质和用途

项目 \ 商品名	Ethomid O/15	Ethomid HT/15	Ethomide HT/23	Ethomid HT/60(浆状)
脂肪酸	油酸	氢化牛油脂酸	氢化牛油脂酸	氢化牛油脂酸
EO数n/mol	5	5	12.5	50
外观(25℃)	液体	固体	固体	浆状
羟值/KOHmg·g⁻¹	100～120	95～110		40～50
水分w/% <	1	0.5	0.5	0.5
颜色(Gardner－33)	11	11	8	5
烷基碳链分布 % C_{12}	1			
C_{14}	4	4	4	4
C_{16}	12	30	30	30
C_{18}	82	63	63	63
C_{20}		3	3	3
相对密度d(25°/4℃)	1.000	1.030	1.029	1.14
熔点t/°C	10	41	—	48
HLB值	14	14	---	19
性质和用途	溶于异丙醇(<50℃)，四氯化碳(<25℃)，二噁烷(<25℃)，水中形成凝胶状(50～80℃)。发类制品的润滑剂，合成纤维、天然纤剂润滑剂	溶于水、异丙醇(<15℃)、四氯化碳(>25℃)、苯(>50℃)、干洗溶剂汽油(>30℃)，分散在丙酮中(>25℃)。用作乳化剂、分散剂、匀染剂、硅油类乳化剂、织物精练润滑剂等		
市售同类产品商品名	UnamideL－5 (Lonza), AmidoxL－5 (stepan)	Alkaminox T－5(Alkari), Protox T－5 (Protameen), Mazeen T－5 (Mazer)	Alkaminox T－15(Alkari) Protox T－15 (Protameen) Mazeen T－15 (Mazer)	Chem OX T－50 (Chemical Prodnet) Protox T－50 (Protameen) Varonic U－250 (Scherex)



N－(油脂基酰胺基丙基)氧化吗啉

物理和化学性质　氧化胺是叔胺和过氧化氢或过氧酸的反应产物。它是有极性的非离子表面活性剂。在中性或碱性条件下氧化胺在水溶液中以不电离的水合物存在，显非离子性；在酸性溶液中，它显示弱的阳离子性；在低pH值时，会有羟基铵离子的生成。



当溶液pH值<3时，氧化胺的阳离子活性尤为明显，在中性或弱酸性条件下它可与所有类型的表面活性剂复配，在低pH值时它不能和某些阴离子表面活性剂复配。R为C_{10}～C_{18}

时有较好的表面活性，小于C_{10}会失去表面活性，大于C_{16}其溶解性较差。

氧化胺含有半极性键($R_3N \rightarrow O$)，易溶于水和乙醇等极性溶剂，并且无浊点，与聚氧乙烯型非离子表面活性剂复配时，能明显地提高它们的浊点。氧化胺的起泡和稳泡能力优于烷基醇酰胺，而增稠作用两者相近。烷基二甲基氧化胺增稠作用受电解质影响较大，烷酰胺丙基二甲基氧化胺则受影响较小。氧化胺去污力较差，但可作助洗剂。氧化胺较突出的特性是调理作用，在弱酸性条件下，呈阳离子的特性。它与头发和皮肤上的羧基作用，易吸附在其表面，减少或消除头发表面的静电，使头发易于湿梳，干后也不会"飘逸"。氧化胺对皮肤作用温和，无刺激性，它还可以降低其他表面活性剂和一些功能添加剂［如止痒去头屑香波用的双(2－巯基吡啶氧化物)锌，即ZTP］的刺激性。表1－3－43列出Akzo公司的Aromox系列烷基二甲基氧化胺和二(2－羟乙基)烷基氧化胺的物理化学性质。

表 1-3-43　　Akzo公司的Aromox系列烷基二甲基氧化胺及其衍生物的物理化学性质

项目 \ 商品名		Aromox T/12	Aromox O/12	Aromox C/12－W	Aromox DMMCD－W	AromoxDM 140D－W970	Aromox DMB－W
学名		二(2－羟乙基)牛油脂基氧化胺	二(2－羟乙基)油酸脂基氧化胺	二(2－羟乙基)椰子脂基氧化胺	椰子脂基二甲基氧化胺(分馏级)	十四烷基二甲基氧化胺	$C_{12\sim16}$混合烷基二甲基氧化胺
外观(25℃)		浆状物	液体	液体	液体	液体	液体
氧化胺含量w/%		49～51	57～59	30～32	30～32	24～26	29～31
游离胺含量w/% ＜		2	1	1	0.5	0.5	0.5
过氧化氢含量w/% ＜		0.35	0.2	0.35	0.1	0.1	0.1
水含量w/%		25	10	70	70	75	70
二甘醇含量w/%		25	32	—	—	—	—
pH值(w=10%水溶液)		6～9	6～9	7～8	7～8	7～8(w=5%水溶液)	7～8
颜色(Gardner－63) ＜		4	4	2	1	1	1
典型烷基链分布%	C_8			5			
	C_{10}			6			
	C_{12}	1	1	50	68	2	54
	C_{14}	4	4	19	29	97	24
	C_{16}	31	12	10	3	1	22
	C_{18}	64	82	10			
密度ρ/kg·m^{-3}(25℃)		1010	1015	996	960	960	970
凝固点t/℃		30	－9	0	0	0	0
HLB值				18	19	12	

用途　主要用作香波、泡沫浴剂和皮肤清洁剂的调理剂，特别适用于微酸性的制剂，也用作增泡和稳泡剂、增稠剂、润湿剂和抗静电剂。Croda公司的Incrominc　oxides系列是由天然油脂制得脂酰基丙基二甲基氧化胺，把天然油脂和氧化胺功能结合于一体，它们是高级化妆品的调理剂。氧化胺也用于阳离子染发剂。

安全性　氧化胺无毒，对皮肤温和，无刺激性，与阴离子表面活性剂复配时，可抑制

阴离子表面活性剂使蛋白变性的作用，从而，降低其对皮肤的刺激性。氧化胺中不纯物(如残留胺类和过氧化氢)会使产物引起刺激性。LD_{50}(兔)2～6g/kg。

市售商品　烷基二甲基氧化胺:Aromox DMC,DMCD(Armak);Ninoxc(stepan);Mazox Co(Mazer);Barlox 12(Lonza)Incromine Oxid OD－50,S,B,L(Croda);Scheramox DML,DMM,T－12;Ammonyx CO,SO(Onyx);Jordamox LDA,MDA,CDA,ODA,SDA (Jordan);国内产品:OB－2(上海合成洗涤剂三厂);OA(中国日化研究所)。烷酰胺丙基二甲基氧化胺:Alkamox CAPO(Alkaril);Ammonyx CDO(Onyx);Barlox C,CO(Lonza);Mazox CA(Mazer);Ninox CA(Stepan);Scheramox CAW(Scher);Stahdamox CAW (Hekel),Varox 1770(Sherex);国内产品LAO－30(上海高维系统化优化公司)。

四、酯类非离子表面活性剂

1. 聚乙二醇脂肪酸酯(Polyethylene glycol esters)[71,72]

结构式



聚乙二醇单脂肪酸酯(PEG－n Acylate)



聚乙二醇双脂肪酸酯(PEG－n Diacylate)

R＝C_{12}～C_{18}烷基，C_{18}烯基(油酸脂基)　n＝4、8、12、24、40、100

物理和化学性质　聚乙二醇脂肪酸酯是由脂肪酸乙氧基化制得，也可称作乙氧基化脂肪酸(Polyefhoxylated fatty acids)。聚乙二醇单脂肪酸酯含有少量聚乙二醇双脂肪酸酯和游离聚乙二醇。n＝6～8聚二乙醇脂肪酸酯不溶于水，只能在水中分散;n＞8时，可溶于水。自乳化型聚乙二醇单脂肪酸酯(n＜8)含有如皂的水溶性表面活性剂。表1－3－44、表1－3－45和表1－3－46分别列出Croda公司的Crodet系列和Armak公司的Kessco PEG系列的聚二乙醇脂肪酸酯的物理化学性质和用途。

用途　见表1－3－44至表1－3－46。

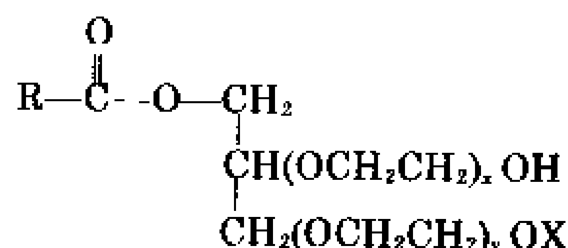
安全性　对皮肤和眼睛不会产生刺激，急性经口毒性也很低。生物降解也容易。

市售商品　见表1－3－44至表1－3－46。国内产品:聚乙二醇衍生物系列(辽宁旅顺化工厂)。

2. 乙氧基化甘油酯(Ethoxylated glycerides)[73]

(1) 乙氧基化单甘酯(Ethoxylated monoglycerides)

结构式



R—C(=O)—＝月桂酰基、硬脂酰基、蓖麻油酰基、牛油酰基、油酰基

$x+y$＝8、15和40，x或y可等于0

表 1-3-44　Croda公司的聚乙二醇单月桂酸酯的物理化学性质和用途[73]

项目 \ 商品名	Crodet L系列					
	L4	L8	L12	L24	L40	L100
EO数n/mol	4	8	12	24	40	100
外观(20℃)	淡草黄色液体，略有特征气味	白色软固体，略带特征气味	白色软固体，略带特征气味	白色蜡状固体，略带特征气味	白色硬固体，略带特征气味	白色硬固体，略带特征气味
HLB值	9.3	12.7	14.5	16.8	17.9	19.1
皂化值/KOHmg·g⁻¹	138～150	95～106	72～82	42～48	26～31	11～15
性质和用途	在化妆品、药膏、乳液和油膏中，用作O/W乳化剂、润湿剂、加溶剂和分散剂。香水和水－醇体系(如古龙水、香浴露、须后用乳液)的加溶剂					
市售同类产品商品名	Lipo－PEG2－L (Lipo) Mapeg 200ML (Mazer) Protamate 200－ML (Protameen) Emerest 2703 (Emery)	Lipo PEG4L (Lipo) Mapeg400ML (Mazer) Protamate 400－ML (Protameen) Emerest 2705 (Emery)	LipoPEG6L (Lipo) Mapeg600 ML(Mazer) Protamate 600－ML (Protameen)	Protamate 1000－ML (Protameen)		

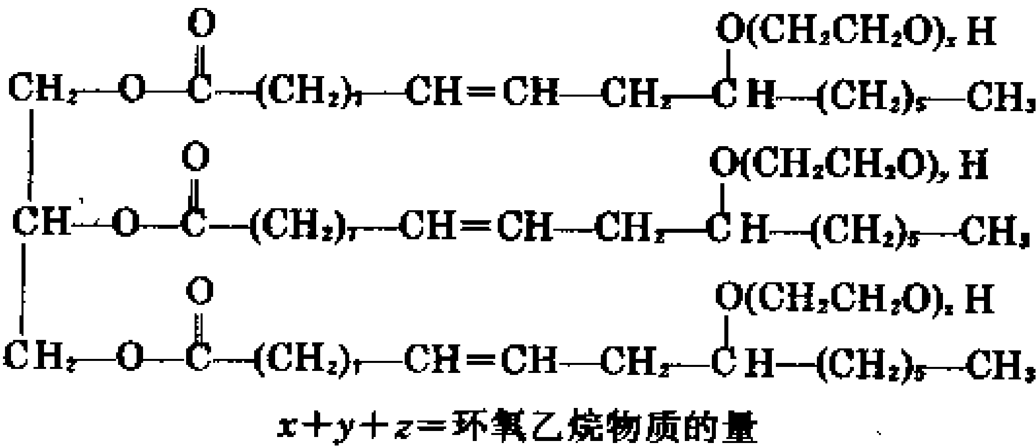
物理和化学性质　乙氧基化单甘酯是水溶性润滑剂，其水溶性取决于所含EO摩尔数。由于它是部分酯产物，在强酸或强碱的条件下会发生水解，但在化妆品使用条件下是稳定的。它能与各类离子表面活性剂匹配。它能容忍高浓度电解质，因此，可添加入止汗剂和收缩水中，用作加溶剂和乳化剂。表1－3－47列出Croda公司的Glycerox L系列乙氧基化单甘油酯的物理化学性质和用途。

用途　见表1－3－47。

安全性　对眼睛和皮肤刺激性低，急性经口毒性也很低。长期用于化妆品未见有不良反应的报道。

(2) 乙氧基化蓖麻油(PEG－n－Castor oil)[74]

结构式



$x+y+z$=环氧乙烷物质的量

表 1-3-45　Croda公司的聚乙二醇单硬脂酸酯的物理化学性质和用途[71]

项目 \ 商品名	Crodet S系列					
	S4	S8	S12	S24	S40	S100
EO数n/mol	4	8	12	24	4	100
外观(20℃)	白色浆状物	白色软固体	白色蜡状固体	白色蜡状固体	白色蜡状固体	白色蜡状固体
酸值 ＜	1	1	1	1	1	1
皂化值	117～129	85～95	25～35	25～30	20～28	10～24
熔点t/℃	—	26～30	40～48	42～50	35～40	52～55
HLB值	7.7	10.8	16.7	17.0	17.8	18.8
溶解性能	易溶于乙醇、油醇，加热与$C_{16\sim18}$醇混熔。可溶于花生油、异构石蜡烃，部分溶于白矿油、水、肉豆蔻酸异丙酯，不溶于液态羊毛脂、乙二醇等	易溶于水和乙醇，加热与$C_{16\sim18}$醇混熔。可部分溶于乙二醇，不溶于白矿油、花生油、油醇、肉豆蔻酸异丙酯、液态羊毛脂、异构石蜡烃等				
用　途	O/W型乳化剂和润湿剂，可应用于护发和护肤制品，主要用于膏霜和乳液制剂，也适用于止汗剂、香乳作为乳化剂和加溶剂。W/O型体系中可用作助乳化剂，S100可用作水溶性的润滑剂，可根据不同HLB值选用于不同制品					
市售同类产品商品名	Protamate 200-DPS (Protameen) LipoPEG-2-S (Lipo) Mapeg 200MS (Mazer) NikkolMYS-4 (Nikko)	Protamate 400-DPS (Protameen) LipoPEG-4-S (Lipo) Mapeg 400MS (Mazer) Lonzest PEG-4S(Lonza)	Protamate 600-DPS (Protameen) LipoPEG-6-5 (Lipo) Mapeg600MS (Mazer)	NikkolMYS-25(Nikko)	Protamate 2000-DPS (Protameen) LipoPEG-39-S(Lipo) Mapeg S-40 (Mazer) Nikkol MYS-40 (Nikko)	Protamate 4400-DPS (Protameen) Lipo-100-S (Lipo) Myri59(ICI) Emerest2717 (Emery)

物理和化学性质　这类表面活性剂是由含有羟基甘油酯，如亚麻油酸甘油酯、蓖麻油和三羟基硬脂酸三甘酯等乙氧基化后制得的。应用最广的是乙氧基化精制蓖麻油和氢化精制蓖麻油。表1－3－48列出Croda公司的Etocas和Croduret系列乙氧基化蓖麻油的物理化学性质。

用途　用作W/O型和O/W型乳液的乳化剂和助乳化剂。在护肤制品中，它们是很好的润滑剂。在香波和泡沫浴剂中，用作富脂剂，可消除其他表面活性剂的过分脱脂而引起的头发粗糙和发涩。含50molEO的可用作香精加溶剂。含有较少摩尔EO的聚氧乙烯氢化蓖麻油特别适用作维生素E和A棕榈酸酯的加溶剂，而稍长链EO产物则较适用作维生素D和A的醇类加溶剂。在纺织工业中，用作纤维润滑剂和抗静电剂。其他工业部门中，也用作乳化剂和加溶剂。

安全性　已在化妆品使用多年，未见有不良反应的报道，可认为是安全的。

市售商品　Cremophor RH40,RH410,RH455,RH60,EL(BASF);Protachem CA－9、15、25、30、40、60、100、200,CAH－16、25、40、60、100、200(Protameen);Mapeg CO－8,

表 1-3-46　　Armak公司Kessco PEG系列聚乙二醇双脂肪酸酯的物理化学性质和用途[73]

项目 \ 商品名	Kessco PEG 1540 Dilaurate	Kessco PEG 4000 Dilaurate	Kessco PEG 6000 Dilaurate	Kessco PEG 1540 Dioleate	Kessco PEG 4000 Dioleate	Kessco PEG 6000 Dioleate	Kessco PEG 1540 Distearate	Kessco PEG 4000 Distearate	Kessco PEG 6000 Distearate
脂肪酸	月桂酸	月桂酸	月桂酸	油酸	油酸	油酸	硬脂酸	硬脂酸	硬脂酸
EO数n/mol	32	75	150	32	75	150	32	75	150
外观(25℃)	奶白色蜡状	奶白色蜡状	奶白色蜡状	奶白色蜡状	奶白色蜡状	奶白色蜡状	奶白色蜡状	奶白色蜡状	奶白色蜡状
相对密度d(60°/4℃)	1.04	1.060	1.077	1.025	1.060	1.070	1.015	1.060	1.075
HLB值	15.7	17.6	18.7	15.0	17.8	18.3	14.8	17.3	18.4
酸值 <	10.0	5.0	9.0	10.0	5.0	9.0	10.0	5.0	9.0
碘值 <	4.0	2.0	1.5	24.5	11.0	7.5	0.25	0.2	0.1
皂化值	48~56	20~30	12~20	45~55	19~27	13~21	49~58	19~27	14~20
pH值(w=3%悬浮液，20℃)	4.5	4.5	4.5	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
熔点t/℃	42	52	57	44	49	56	45	51	55
溶解性能	溶于水和w=5%Na_2SO_4溶液，在温热时溶于丙二醇、异丙醇、丙酮、四氯化碳、乙酸乙酯和甲苯			溶于丙二醇、水和Na_2SO_4溶液，温热时溶于异丙醇、丙酮、四氯化碳、乙酸乙酯和甲苯			溶于w=5%Na_2SO_4溶液，异丙醇、丙酮、四氯化碳、乙酸乙酯和甲苯，稍溶于水		
用途	根据HLB值可选择用作化妆品、药物、食品和农药的乳化剂；香波和护发素的增稠剂、浴油、香精、油膏的加溶剂；非水体系发类制品中，也可改进其可漂洗性								
市售同类产品商品名	Protamate 200-DL,400-DL,600-DL (Protameen);Kessco PEG400ML(Akzo); Lipo PEG2,4,Di Laurate(Lipo); Mapeg 200DL,400DL(Mazer)			Protamate 200-OC,300-OC,400-OC 600-OC,1000-OC(Protameen); Emerest 2708(Emery);Mapeg200DO,400DO, 600DO(Mazer); Marlosol FS(hüls)			Protamate 400-DS,600-DS,6000-DS (Protameen);Kessco PEG400DS,PEG-600DS, PEG6000-DS(Akzo);Mapeg 200DS,400DS 600DS,6000-DS(Mazer);Marlosol BS(hüls)		

表 1-3-47　Croda公司的Glycerox L系列乙氧基化单甘酯的物理化学性质和用途[73]

项目 \ 商品名	Glycerox L8	Glycerox L15	Glycerox L40
名　称	PEG－8月桂酸单甘酯	PEG－15月桂酸单甘酯	PEG－40月桂酸单甘酯
EO数目n/mol	8	15	40
外观(20℃)	无色透明至淡黄色液体	无色透明至淡黄色液体	白色蜡状固体
颜色(Gardner)≤	2	2	2
酸值	2.0	2.0	2.0
皂化值	90～100	58～68	25～30
羟值	145～165	90～120	40～65
HLB值	11	14	17
溶解性质	易溶于水、ϕ＝20%～80%乙醇水溶液和油醇，稍溶于丙二醇、肉豆蔻酸异丙酯、花生油，不溶于甘油和白矿油	易溶于水、ϕ＝20%～80%乙醇水溶液和油醇，稍溶于丙二醇和肉豆蔻酸异丙酯，不溶于甘油、白矿油和花生油	易溶于水、w＝20%～80%乙醇水溶液和丙二醇，稍溶于白矿油和油醇，不溶于甘油、肉豆蔻酸异丙酯和花生油
用　途	在香波、淋浴和泡沫剂中用作减少刺激性的添加剂、富脂剂，钙皂分散剂；在止汗剂和洗面奶中，用作润滑剂、加溶剂和乳化剂。L_8和L_{15}还用作护发水和护肤品的润滑剂、加溶剂和乳化剂；含粉体膏霜的颜料润湿剂。L_8还可作浴油分散剂		
市售同类产品	Protachem G－5566,G－5509,GMS－20,GMS－78(Protameen);Taget L; L2,O2,O,S2,R1,S (Goldschmidt)		

CO－25，CO－40(Mazer);Nikkol　CO－3,CO－20TX,CO－40TX,CO－50TX(Nikko)。国内产品:EL－10、20、40、80(非化妆品级，辽宁旅顺化工厂);乳化剂BY(金陵石化公司化工二厂、上海助剂厂、天津天助精细化学公司)。

(3) 乙氧基化天然三甘酯(Ethoxylated natural triglycerides)[75]

物理和化学性质　乙氧基化天然三甘酯是由天然植物油乙氧基化后制得的。它保存了天然油脂所具有的功能，并增加了其水溶性和分散性，它的HLB值可在较大范围内变化，可根据不同需要选取不同EO含量的产物。由于它是天然植物油脂的衍生物，它无毒、低刺激，使用安全，所以，在化妆品中已开始较广泛地使用。表1－3－49列出Croda公司Crovol系列乙氧基化天然油脂的物理化学性质。

用途　含EO数为40mol的乙氧基化天然油脂用作护发素的润滑剂和富脂剂、香波的富脂剂、摩丝的乳化剂和增塑剂、发胶的增塑剂、洗面奶、防晒乳液和膏霜、止汗剂等的乳化剂和润滑剂，浴油的分散剂、泡沫浴液富脂剂。含EO数为70mol的乙氧基化天然油脂主要用作各类化妆品的富脂剂、乳化剂、加溶剂、润滑剂和增塑剂。PEG－n月见草油含丰富γ－亚油酸(GLA)，GLA可渗入表皮细胞的磷脂内，减少皮肤水分的损失，改善皮肤润湿程度和调理性，它是高级化妆品的原料，是一类水－乙醇可溶的润滑剂。

表 1-3-48 Croda公司的Etocas和Croduret系列乙氧基化蓖麻油的物理化学性质[74]

项目 \ 商品名	乙氧基化蓖麻油					乙氧基化氢化蓖麻油				
	Etocas 10	Etocas 35	Etocas 40	Etocas 60	Etocas 100	Croduret 10	Croduret 30	Croduret 40	Croduret 60	Croduret 100
EO数n/mol	10	35	40	60	100	10	30	40	60	100
外观(25℃)	淡黄色液体	淡黄色液体	淡黄色液体	淡黄色软浆状	淡黄色蜡状固体	草黄色液体	淡草黄色液体	白色粘稠浆状	白色稠厚浆状	白色蜡状固体
滴点t/℃	—	—	—	32	42	—	—	—	35	44
皂化值	120~130	70~80	60~65	45~50	25~35	120~130	70~80	60~65	45~50	25~35
酸值 <	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
碘值 <	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
羟值	120~140	75~90	60~75	50~60	35~45	120~140	75~90	60~75	50~60	35~45
颜色(Gardner) <	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
pH值(25℃，w=3%水溶液)	6.0~7.5	6.0~7.5	6.0~7.5	6.0~7.5	6.0~7.5	6.0~7.5	6.0~7.5	6.0~7.5	6.0~7.5	6.0~7.5
浊点(w=1%含量在w=10%盐水中)	20℃	48℃	62℃	71℃	65℃	20℃	48℃	62℃	71℃	65℃
HLB值	6.3	11.6	13.0	14.7	16.5	6.3	11.6	13.0	14.7	16.5
表面张力γ/mN·m^{-1}(25℃，w=1%水溶液)	36.0	45.0	46.0	47.0	45.5	36.0	45.0	46.0	47.0	45.5
溶解性质	溶于乙醇、油醇、石脑油甲基乙基酮、油酸、三氯乙烷。稍溶于硬脂酸丁酯、花生油，不溶于煤油和白矿油。Etocas10可分散于水中，Etocas 35溶于水		溶于水、乙醇、石脑油、甲基乙基酮、油酸和三氯乙烷。不溶于煤油、白矿油和花生油，Etocas 40溶于油醇；稍溶于硬脂酸丁酯，Etocas 60,100稍溶于油醇；Etocas60稍溶于硬脂酸丁酯，Etocas100不溶于硬脂酸丁酯			溶于油醇、石脑油、甲基乙基酮、油酸、三氯乙烷。稍溶于硬脂酸丁酯和花生油，Croduret30易溶于水和乙醇；Croduret10稍溶于乙醇，可分散于水中		易溶于水、乙醇、甲基乙基酮和三氯乙烷，稍溶于油醇，不溶于煤油、白矿油、硬脂酸丁酯、花生油，Croduret 40溶于石脑油和油酸，Croduret 60溶于油酸，稍溶于石脑油，Croduret 100稍溶于油酸，不溶于石脑油		

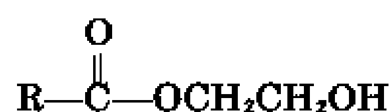
表 1-3-49　Croda公司的Crovols系列乙氧基化天然植物油物理化学性质[76]

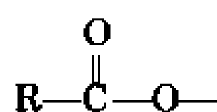
项目 \ 商品名 / 简称		Crovol M40	Crovol A40	Crovol PK40	Crovol EP40	Crovol M70	Crovol A70	Crovol PK70	Crovol EP70
		PEG-40 玉米油	PEG-40 杏仁油	PEG-40 棕榈仁油	PEG-40 月见草油	PEG-70 玉米油	PEG-70 杏仁油	PEG-70 棕榈仁油	PEG-70 月见草油
外观(20℃)		黄色液体	黄色液体	黄白色液体	透明黄色液体	黄色液体/浆状	黄色软浆状液	黄色软浆状液	黄色软浆状液
颜色(Gardner) ＜		4	3	2	5	3	4	3	6
酸值/mgKOH·g⁻¹ ＜		2	2	2	2	2	2	2	2
皂化值/mgKOH·g⁻¹		90～100	90～100	135～145	90～100	45～55	45～55	60～70	45～55
羟值/mgKOH·g⁻¹		155～170	155～170	70～85	150～170	70～85	70～85	70～85	65～86
HLB值(近似值)		10	10	9	10	15	15	15	15
溶解性能（25℃，w为10%溶液）	轻质矿物油	部分溶解	部分溶解	部分溶解	部分溶解	部分溶解	部分溶解	不溶	不溶
	玉米油	溶解	溶解	易溶	易溶	易溶	易溶	溶解	部分溶解
	油醇	易溶	易溶	易溶	易溶	易溶	易溶	易溶	易溶
	肉豆蔻酸异丙酯	部分溶解	部分溶解	溶解	部分溶解	部分溶解	部分溶解	部分溶解	不溶
	水	可分散	可分散	可分散	可分散	易溶	易溶	易溶	易溶
	乙醇	易溶	易溶	易溶	易溶	易溶	易溶	易溶	易溶
	50∶50水-乙醇	不溶	不溶	部分溶解	部分溶解	易溶	易溶	易溶	易溶
	75∶25水-乙醇	部分溶解	部分溶解	部分溶解	可分散	易溶	易溶	易溶	易溶
	25∶75水-乙醇	部分溶解	部分溶解	部分溶解	部分溶解	易溶	易溶	易溶	溶解
	甘油	部分溶解	部分溶解	部分溶解	透明胶体分散	部分溶解	部分溶解	部分溶解	部分溶解

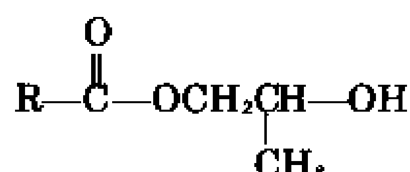
安全性　乙氧基化天然油脂是天然植物油脂的衍生物，它无毒、温和、安全。在化妆品使用的条件下，不会水解，性能稳定。生物降解也容易。

3. 乙二醇酯及其衍生物(Glycol esters and its derivatives)[76]

结构式


乙二醇单脂肪酸酯


=辛酸基、硬脂酸基、油酸基、蓖麻酸基、山萮酸基、水杨酸基


丙二醇单脂肪酸酯


乙二醇双脂肪酸酯

物理和化学性质　这类表面活性剂主要是乙二醇单脂肪酸酯。乙二醇双脂肪酸酯亲油性较强，一般不用作表面活性剂，而用作遮光剂和珠光剂。添加一些皂类或其他表面活性剂于标准级乙二醇单脂肪酸酯中，可得自乳化乙二醇单脂肪酸酯(S.E.)。表1－3－50列出Emery公司的二乙醇脂肪酸酯的物理化学性质。

表 1-3-50　Emery公司的二乙醇脂肪酸酯的物理化学性质[76]

商品名		Emerest 2350	Emerest 2355	Emerest 2381
项目 \ 学名		乙二醇单硬脂酸酯	乙二醇双硬脂酸酯	丙二醇单硬脂酸酯
外观(25℃)		固体	固体	固体
颜色(Gardner)<		1	4	2
熔点t/℃		50	62	40
HLB值		2.2	1.3	3.7
溶解性能(w=5%)	水	不溶	不溶	分散
	甲苯	溶	分散	分散
	二甲苯	溶	溶	分散
	白矿油	溶	溶	分散
	异丙胺	溶	不溶	溶

用途　主要用作液体化妆品和洗涤用品的遮光剂和珠光剂。一般与其他表面活性剂配制成珠光浆出售。如Henkel公司的Euperlan PK789、PK771、Texapon EVR等型号珠光浆是AES、乙二醇双硬脂酸酯和椰子基单乙醇酰胺的混合物。

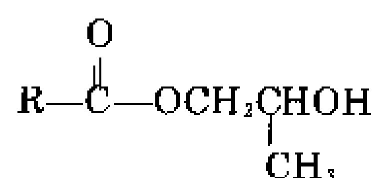
安全性　在化妆品中长期使用未见有不良反应的报道。美国CTFA的CIR专家组已作过评论，认为化妆品中使用二乙醇脂肪酸酯是安全的。

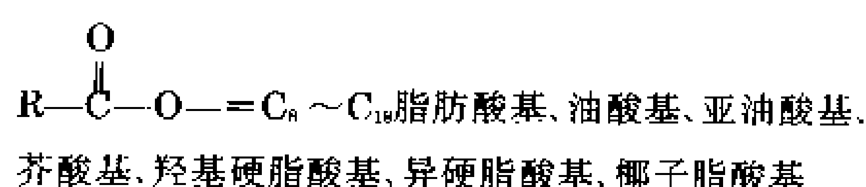
市售商品　Kessco Ethylene Glycol Monostearate－70, Glycol Distearate, Propylene Glycol Monostearate(Armak);Empilan EGMS.(Hekel);Lipo EGMS

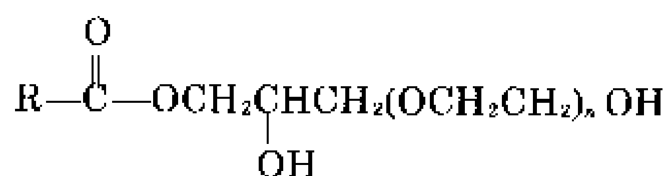
(Lipo);Mapeg EGMS(Mazer);Schercemol EGMS(Scher);Protachem EMGS (Protameen)。

4. 脂肪酸单甘油酯(Monoglycerides)[77~79]

结构式

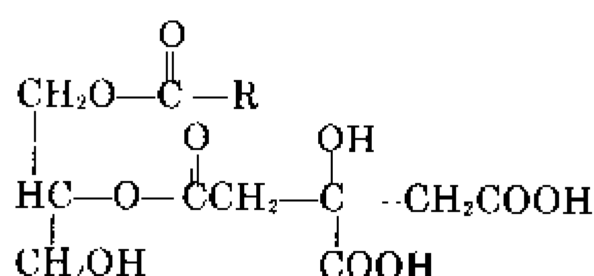






$n=5\sim120$

乙氧基化脂肪酸单甘酯



柠檬酸可用乳酸($CH_3CHOHCOOH$)和琥珀酸($(CH_2COOH)_2$)代替

脂肪酸柠檬酸甘油酯

物理和化学性质　市售的脂肪酸单甘酯是α-和β-脂肪酸单甘酯的混合物，还含有一些1,2-和1,3-双甘酯。单甘酯在存放时，可能会发生β型→α型的转变和生成双甘酯，这类变化的历程还不清楚，但对单甘酯的功能是有影响的。市售的一般单甘酯含单甘酯质量分数为40%～50%，含质量分数超过50%的双甘酯。单甘酯的乳化效能随单酯的含量增加而增强。分子蒸馏制得的单甘酯含量可达90%以上，其乳化能力远比一般单甘酯强。

自乳化级单甘酯一般是指添加了少量肥皂(钾皂或钠皂)的单甘酯(GMS/SE),肥皂含量不超过6%(以油酸钠质量分数计)。含有GMS/SE的乳液在低pH值时不稳定。有些厂家生产自乳化级单甘酯，除含有肥皂外，还含有聚乙二醇酯肪酸酯或季铵盐(如N-大豆油基-N-乙基吗啉硫酸甲酯)、含季铵盐的自乳化单甘酯是“酸性稳定化”的单硬酯酸甘油酯。现今市售的GMS/SE可能包括非离子、阳离子和阴离子乳化剂，大多为专利产品，没有提供有关所添加的表面活性剂的确切性质。

单甘酯的甘油部分含有未酯化的羟基，它可与其他较低相对分子质量的羧基(如柠檬酸、乳酸和琥珀酸)进一步反应，生成一类性质与单甘酯不同的食品乳化剂。

在高温时单甘酯表现出较高的降低水和脂质之间界面张力的能力。它可用作W/O型或O/W型高效乳化剂。根据含单甘酯乳液的结构研究结果，[79]，单甘酯在乳液中被分散相的表面取向，形成粘-弹性的表面膜或液晶相，使乳液稳定，稠度增加。单甘酯在强酸或强碱条件下不稳定，但在化妆品使用的条件下，它是稳定的，如止汗剂(pH=4～5)和过氧化物头发漂白剂(pH=9～10)，它都有足够的稳定性。表1-3-51～1-3-54列出各类脂肪酸单甘酯的物理化学性质和用途。

表 1-3-51 Albright & Wilson公司的Empilan GMS系列脂肪酸单甘油酯的物理化学性质

商品名	非自乳化型		自乳化型	
	Empilan GMS NSE40	Empilan GMS NSE90	Empilan GMS LSE40	Empilan GMS LSE 80
项目 \ 名称	硬脂酸单甘酯	硬脂酸单甘酯	月桂酸单甘酯-SE	月桂酸单甘酯-SE
外观(20℃)	均为白色微粒状粉末，相对密度约为0.5			
熔点t/℃	55～60	65	55～60	64
单甘酯总量w/% ＞	40.0	90.0	40.0	80.0
游离甘油w/% ＜	1.0	1.0	2.0	4.0
碘值 ＜	3.0	3.0	3.0	3.0
酸值 ＜	3.0	3.0	3.0	3.0
硬脂酸钠含量w/%＜	0.3	0.1	1.5～2.5	1.5～2.5

商品名	自乳化型		
	Empilan GMS MSE40	Empilan GMS SE40	Empilan GMS SE70
项目 \ 名称	肉豆蔻酸单甘酯-SE	硬脂酸单甘酯-SE	硬脂酸单甘酯-SE
外观(20℃)	均为白色微粒状粉末，相对密度约为0.5		
熔点t/℃	55～60	55～60	61
单甘酯总量w/% ＞	36.0	36.0	70.0
游离甘油w/% ＜	7.0	7.0	6.0
碘值 ＜	3.0	3.0	3.0
酸值 ＜	3.0	3.0	3.0
硬脂酸钠含量w/%＜	3～5	5～6	5～6

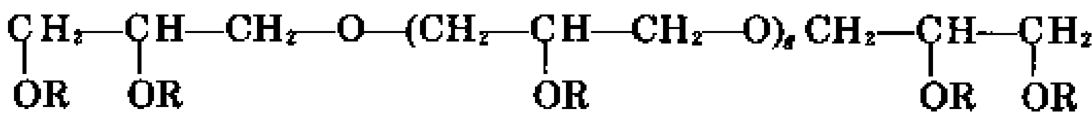
用途　脂肪酸单甘酯是应用最广泛的化妆品原料之一。据统计，在美国有2000余种化妆品使用单甘酯作为其组分。具体用途见表1-3-51～1-3-54。

安全性　脂肪酸单甘酯已在化妆品和食品工业中安全使用多年，未见有不良反应的报道。一些单甘酯的安全性已被详细地研究过，它们当中的多数都被认为是安全(GRAS)的食品添加剂。$LD_{50}>1.0g/kg$。

市售商品　国外商品见表1-3-51～1-3-54。国内产品:食品级硬脂酸单甘酯(上海延安油脂化工厂、江苏徐州日用化工厂、辽宁丹东化学厂);蒸馏硬脂酸单甘酯DMG(辽宁丹东化学厂、广东化工研究所、西安市化工研究所、天津化学试剂二厂)。

5. 聚甘油酯(Polyglyceryl esters)[80]

结构式



聚甘油酯(Polyglyceryl-n Acylate)

$g+2=n$;　R=脂酰基或H

表 1-3-52 Goldschmidt公司的Tegin系列脂肪酸单甘酯的物理化学性质和用途

商品名	Tegin 4600 nse	Tegin 4800 nse	Tegin Spezial se	Tegin 515 nse	Tegin 90 nse	Tegin O Spezial se	Tegin Rz nse	Tegin ISO nse
项目＼名称	辛/癸酸单甘酯	月桂酸单甘酯	硬脂酸单甘酯	硬脂酸单甘酯	硬脂酸单甘酯	油酸单甘酯	蓖麻油酸单甘酯	异硬脂酸单甘酯
外观(25°C)	琥珀色液体	乳白色半固体状	白色/象牙色粉末	白色/象牙色粉末	白色/象牙色粉末	黄色浆状物	乳白色浆状物	乳白色浆状物
单甘酯含量,w/%	42	50	40~45	40	90	60	55	50
HLB值	4	*	12	3.8	4.5	3.3	3.0	3.4
酸值 <	3	2	16~20	14~16	3	2	2	2
皂化值	280	205~230	148~158	166~176	155~170	162~175	150~165	150~165
碘值 <	—	6	3	4	2	72~82	—	15
熔点t/°C	—	—	54~60	56~59	67~72	—	—	—
用途	化妆品和药品的乳化剂，合成材料抗静电剂和润滑剂	化妆品和药品的乳化剂、稳定剂、富脂剂	化妆品和药品O/W型自乳化剂	化妆品和药物O/W型膏霜和乳液的助乳化剂、稳定剂		用于与石蜡烃、油脂、油类和蜡W/O型乳化	W/O型乳化剂、润滑剂和增塑剂	用于软质膏霜和乳液的W/O型乳化剂
市售同类产品商品名	Imwitor308 310(hüls)	Imwitor 312 (hüls) Kessco 675 (Armak) Protachem MLD (Protameen)	Imwitor 960K (hüls) Kessco	Imwitor 900 (hüls) Kessco GDS 386F (Armak)	Imwitor 191 (hüls)	Alkamuls GMO-45(Alkaril) Emerest 2421 (Emery) Estol 1407 (Unichema)	Rilanit GMRO(Henkel) Aldo MR (Glyco) Flexricin 13 (NL Chemicals)	Emerest 2410 (Emery) Schercemol GMIS(Scher)

表 1-3-53　Goldschmidt公司的Tagat系列乙氧基化脂肪酸单甘酯的物理化学性质

商品名	Tagat L	Tagat L2	Tagat S	Tagat S2	Tagat I	Tagat I2	Tagat O	Tagat O2	Tagat R1
项目 \ 名称	PEG－30月桂酸单甘酯	PEG－20月桂酸单甘酯	PEG－30硬脂酸单甘酯	PEG－20硬脂酸单甘酯	PEG－30异硬脂酸单甘酯	PEG－20异硬脂酸单甘酯	PEG－30油酸单甘酯	PEG－20油酸单甘酯	PEG－15蓖麻油酸单甘酯
EO数目n/mol	30	20	30	20	30	20	30	20	15
外观(25℃)	淡黄色液体	乳白色液体	乳白色浆状	乳白色浆状	淡黄色液体	淡黄色液体	黄色液体	黄色液体	琥珀色液体
HLB值	17.0	15.7	16.4	15.0	15.6	14.2	16.4	15.0	14.0
羟值	52～68	60～80	53～70	65～85	90～105	110～130	50～65	70～85	145～162
酸值 ＜	2	2	2	2	2	2	2	2	2
皂化值	35～55	50～70	30～47	40～60	25～40	45～65	30～45	40～55	55～70
碘值 ＜	4	4	2	2	4	4	15～19	21～27	23～38
市售同类产品商品名	Lamacit GML－12 Lamacit GML－20 (Grunau)		Arosurf GMS－E20(Sherex) Cutina E－24(Henkel) Mazol 80 MG(Mazer)				Lamacit GMO－25 (Grunau)		Lamacit ER (Grunau)

表 1-3-54 Goldschmidt公司的Tegin单/双甘油酯

食用酸酯(Edible Acid Esters)

商品名	Tegin E66,nse	Tegin C62,se	Tegin C63,se	Tegin L62,nse
项目 \ 名称	脂肪酸乙酸甘油酯	脂肪酸柠檬酸甘油酯	脂肪酸柠檬酸甘油酯	脂肪酸乳酸甘油酯
外观(25℃)	黄色液体	乳白色粉末	乳白色粉末	乳白色固体
HLB值	2	10	10	5
熔点t/℃	—	58～64	60～66	45
皂化值	360～390	215～265	200～250	295～330
碘值	30	3	3	3
用途	化妆品的乳化剂、润湿剂、增塑剂、食品乳化剂、多功能添加剂	化妆品和食品的乳化剂(O/W型)		化妆品乳化剂，增塑剂，多功能食品添加剂
同类产品商品名	Myvacet 5-07,7-07,9-08,9-45,SMG (Eastman Chemical Company)			

物理和化学性质 聚甘油酯是由聚甘油酯化制得的。聚甘油可看作直链的聚醚，实际上，聚合和酯化反应很复杂，可通过甘油的α－和γ－羟基反应生成直链的聚醚，也可通过β－羟基导致支链化，形成交链。此外，脱水反应还可能引起环化，形成取代二噁烷和大的环状化合物。聚甘油酯实际是一种混合物，其水溶性和水分散性取决于甘油聚合度、脂肪酸的种类和脂肪酸与聚甘油的比例。

Stepan公司PVO分部的Drewpol系列聚甘油酯是由天然食用油脂制取的非聚氧乙烯型的乳化剂，其HLB值范围可由2～15广泛分布；可用作O/W型和W/O型的乳化剂。

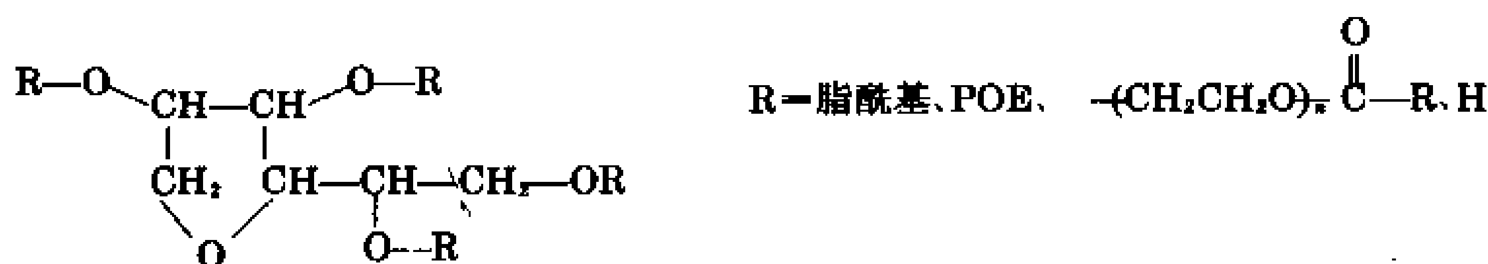
用途 聚甘油酯可代替聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯(Tween类表面活性剂)，用作乳化剂、消泡剂、保湿剂。主要用于食品、饮料和油脂加工工业中，也适用于化妆品工业。

安全性 聚甘油酯经口服和皮下注射进行长期的试验结果证明是不会在动物体内积存的。此外，生化试验和动物及人的毒性试验研究都已由联合国粮农组织(FAO)和世界卫生组织(WHO)会同食品添加剂专门委员会进行评价，认定聚甘油酯没有毒性，对人也没有副作用，是一种安全性较高的食品添加剂。

市售商品 Stepan公司的Drewpol系列的聚甘油酯是具有宽阔和独特的性能的食品乳化剂。Drewpol 3－1－OK(三聚甘油单油酸酯)，Drewpol 3－1－5K(三聚甘油单硬脂酸酯)，Drewpol 3－1－SH［三聚甘油单脂肪酸酯(短碳链)］，Drewpol 6－2－OK(六聚甘油二油酸酯),Drewpol 6－2－SK(六聚甘油二硬脂酸酯),Drewpol 8－1－OK(八聚甘油单油酸酯)，Drewpol 10－4－OK(十聚甘油四油酸酯)，Drewpol 10－8－OK(十聚甘油八油酸酯)，Drewpol 10－10－OK十聚甘油十油酸酯。

6. 失水山梨醇脂肪酸酯和聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯(Sorbitan esters and polyethoxylated sorbitan esters)[81]

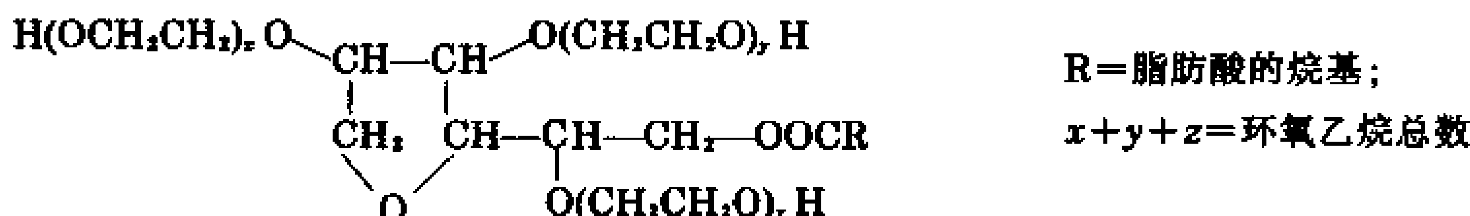
结构式



失水山梨醇脂肪酸酯及其衍生物通式



失水山梨醇脂肪酸单酯(Span系列)



聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸单酯(Tween系列)

物理和化学性质　山梨醇与脂肪酸直接反应的过程中，既发生分子内的失水形成醚键，也同时发生酯化反应，得到失水山梨醇酯(通用商品名为司盘，Span)；将其进一步乙氧基化，得到聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯(通用商品名为吐温，Tween)；两者构成一类很重要的化妆品、药品和食品用表面活性剂。

一般所说的失水山梨醇，不是单一的化合物，而是各种失水山梨醇的混合物，由它们生成的脂肪酸酯也是一种混合物。表面活性剂的失水山梨醇脂肪酸酯主要成分为1,4－二失水山梨醇脂肪酸酯。这类表面活性剂有很好的稳定性，表1－3－55、表1－3－56列出Croda公司的Crill和Crillet系列产品的物理化学性质和用途。

用途　见表1－3－55、表1－3－56。

安全性　这类表面活性剂可分为工业级、化妆品级和食品级，在欧共体和英国已批准可直接和间接使用于食品；在美国多数这类表面活性剂可直接和间接使用于食品。长期使用证实它们是无毒、安全的。对皮肤和眼睛不会产生刺激、急性经口毒性LD_{50}(兔)＞31g/kg。

市售商品　国外商品见表1－3－55、表1－3－56。国内商品：司盘和吐温(辽宁旅顺化工厂、上海助剂厂、天津化学试剂厂、湖北沙市石油化工厂、浙江衢县试剂厂)。

7. 蔗糖酯和葡萄糖酯(Esters of sucrose and glucose)[82~92]

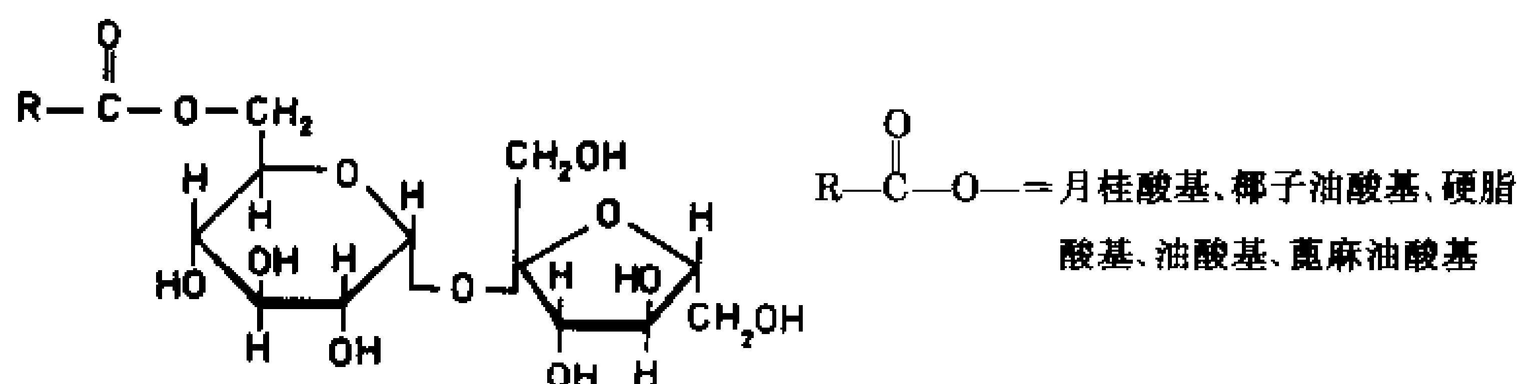
结构式

表 1-3-55 Croda公司的Crill系列失水山梨醇脂肪酸酯的物理化学性质和用途

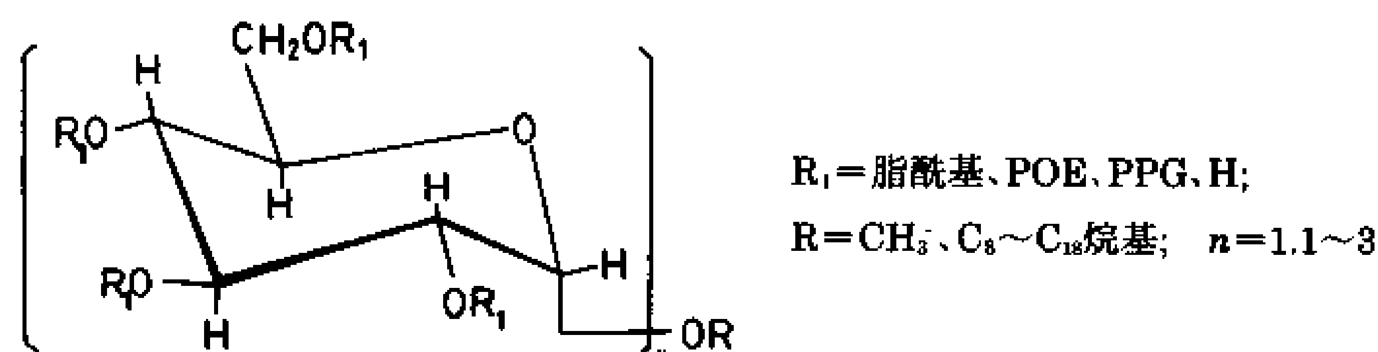
商品名		Crill 1	Crill 2	Crill 3	Crill 4	Crill 41	Crill 43	Crill 45	Crill 6
项目 \ 名称		失水山梨醇单月桂酸酯	失水山梨醇单棕榈酸酯	失水山梨醇单硬脂酸酯	失水山梨醇单油酸酯	失水山梨醇三硬脂酸酯	失水山梨醇倍半油酸酯	失水山梨醇三油酸酯	失水山梨醇单异硬脂酸酯
外观(25°C)		琥珀色液体	乳白色固体	乳白色/黄色固体	琥珀色液体	白/黄色固体	琥珀色液体	琥珀粘液	黄色液体
颜色(Gardner) <		9	10	8	10	8	8	8	6
酸值		4~7	4~7.5	5~10	5.5~7.5	<7	8.5~13	10~14	8
皂化值		158~170	140~155	147~157	149~160	172~185	149~160	172~186	143~153
羟值		300~358	260~305	235~260	193~209	60~80	188~210	56~68	220~250
含水量w/% <		1.0	0.5	1.5	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0
HLB值		8.6	6.7	4.7	4.3	2.1	3.7	1.8	4.7
溶解性质(w=10%溶液,20°C)	水	分散	分散	分散	分散	分散	分散	分散	分散
	丙二醇	不溶	部分溶解	形成凝胶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
	乙醇	易溶	部分溶解	不溶	不溶	易溶	部分溶解	部分溶解	溶解
	油醇	易溶	部分溶解	部分溶解	部分溶解	易溶	易溶	易溶	部分溶解
	白矿油	易溶	形成凝胶	形成凝胶	部分溶解	易溶	易溶	易溶	易溶
	肉豆蔻酸异丙酯	部分溶解	形成凝胶	形成凝胶	部分溶解	易溶	溶解	易溶	部分溶解
	橄榄油	部分溶解	部分溶解	部分溶解	部分溶解	易溶	易溶	易溶	易溶
	油酸	部分溶解	部分溶解	部分溶解	部分溶解	易溶	易溶	易溶	易溶
同类产品商品名	ICI公司	Span 20	Span 40	Span 60	Span 80	Span 65		Span 85	
	Emery公司	Emsorb 2515	Emsorb 2510	Emsorb 2505	Emsorb 2500	Emsorb 2507	Emsorb 2502	Emsorb 2503	
	Kao公司	Rheodol SP-L10	Rheodol SP-P10	Rheodol SP-S	Rheodol SP-O10	Rheodol SP-S30	Rheodol AO-15	Rheodol SP-O30	
	Mazer公司	S-Maz 20	S-Maz 40	S-Maz 60	S-Maz 80	S-Maz 65K	S-Maz 83R	S-Maz 85	
	Lipo公司	Liposorb L	Liposorb P	Liposorb S	Liposorb O	Liposorb TS	Liposorb SQO	Liposorb 70	
	Protameen	Protachem SML	Protachem SMP	Protachem SMS	Protachem SMO	Protaclem STS	Protachem SOC	Protachem STO	Protachem SQI
用途		O/W型化妆品和药品的助乳化剂,一般与Tween 20 1∶1复配,在采油体系中用作润湿剂、颜料分散剂,食品工业消泡剂	与Tween40复配作乳化剂,不油腻	与Tween60复配作乳化剂,适用于脂肪醇、酯和油脂的乳化,对皮肤作用温和	W/O型乳化剂,用于化妆品和药物,也用作润湿剂、加溶剂和分散剂	适用于脂肪醇、酯和油脂的乳化剂,与Tween60复配用作各类工业制品的乳化剂	用于化妆品和药品用作W/O型乳化剂,可与Tween复配使用,用于烃类乳化、加溶,也用作分散剂和颜料润湿剂		优良的W/O型乳化剂,用于护肤油、婴儿润肤膏和乳液及软性和低粘度产品

表 1-3-56　Croda公司的Crillet系列聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯的物理化学性质和用途

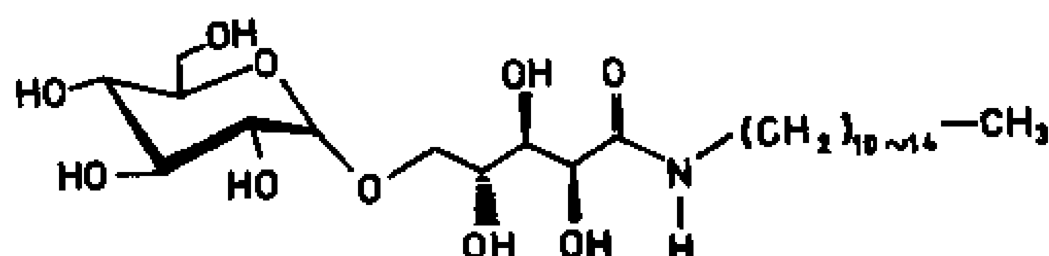
商品名		Crillet 1	Crillet 11	Crillet 2	Crillet 3	Crillet 35	Crillet 4	Crillet 45	Crillet 6
项目＼名称		PEG－20失水山梨醇单月桂酸酯	PEG－4失水山梨醇单月桂酸酯	PEG－20失水山梨醇单棕榈酸酯	PEG－20失水山梨醇单硬脂酸酯	PEG－20失水山梨醇三硬脂酸酯	PEG－20失水山梨醇单油酸酯	PEG－20失水山梨醇三油酸酯	PEG－20失水山梨醇单异硬脂酸酯
外观(25°C)		透明黄色液体	黄色液体	黄色浆状液体	黄色液体或软固体	黄色蜡状固体	透明黄色至琥珀色液体	琥珀色粘液	透明黄色液体
颜色(Gardner)≤		7	7	8	8	11	10	10	5
酸值/mgKOH·g^{-1}≤		2	2	2	2	2	2	2	2
皂化值/mgKOH·g^{-1}		40～51	100～115	43～49	45～55	88～98	45～55	82～95	40～50
羟值/mgKOH·g^{-1}		91～113	225～265	89～105	81～96	44～60	65～80	39～52	65～85
水含量w/%≤		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	5.0	3.0
HLB值		16.7	13.3	15.6	14.9	10.5	15.0	11.0	14.9
溶解性能	水	易溶	部分溶解	易溶	部分溶解	部分溶解形成凝胶	易溶	部分溶解	易溶
(w=10%	丙二醇	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
溶液，20°C)	乙醇	易溶	易溶	易溶	溶解	易溶	易溶	易溶	易溶
	油醇	易溶	易溶	易溶	易溶	易溶	易溶	易溶	易溶
	白矿油	不溶	不溶	不溶	不溶	部分溶解	不溶	不溶	不溶
	肉豆蔻酸异丙酯	部分溶解	部分溶解	部分溶解	部分溶解	部分溶解	部分溶解	易溶	部分溶解
	橄榄油	不溶	部分溶解	不溶	不溶	部分溶解	不溶	部分溶解	不溶
	油酸	易溶	易溶	易溶	易溶	易溶	易溶	易溶	易溶
	煤油	不溶	易溶	不溶	不溶	部分溶解	不溶	易溶	不溶
	二甲苯	部分溶解	部分溶解	部分溶解	部分溶解	部分溶解	部分溶解	部分溶解	易溶
	三氯乙烷	部分溶解	部分溶解	部分溶解	部分溶解	易溶	部分溶解	易溶	易溶
	硬脂酸丁酯	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	易溶	不溶
同类产品商品名	ICI公司 Emery公司 Kao公司 Lipo公司 Protameen	Tween20 Emsorb6915 RheodolTW－L120 Liposorb L－20 Protasorb L－10M	Tween 21 Emsorb 6916 Rheodol TW－L106 Liposorb L－10 Protasorb L－5	Tween 40 Emsorb 6910 Rheodol TW－P120 Liposorb P－20 Protasorb P－20	Tween 60 Emsorb 6905 Rheodol TW－S120 Liposorb S－20 Protasorb S－20	Tween 65 Emsorb 6907 Rheodol TW－S320 Liposorb TS－20 Protasorb STS－20	Tween 80 Emsorb 6900 Rheodol TW－O120 Liposorb O－20 Prota sorb O－20	Tween 85 Emsorb 6903 Rheodol TW－O320 Liposorb TO－20 Protasorb TO－20	
用途		精油和香精的加溶剂，用于古龙水、须后水、湿纸巾载液等可减少乙醇含量，一般用3～8份加溶剂，一份香精先配制成稳定溶液，再加水稀释。用作化妆品和药物的乳化剂、分散剂			可单独使用或与Span 60复配，用作化妆品和药物O/W型乳化剂。也可用作杀虫剂和除草剂的乳化剂，纤维和印染过程的渗透剂、匀染剂、滑润剂、抗静电剂		用作化妆品和药品的乳化剂、分散剂、润滑剂和抗静电剂		低冻点、无色、无臭、无味和化学稳定性好，用作软性膏体和乳液的乳化剂、分散剂



蔗糖脂肪酸酯



烷基糖苷(APG)



异麦芽糖衍生物(Isomaltulose derivatives)

物理和化学性质　蔗糖酯是蔗糖与各种酸基结合而成的一大类有机化合物的总称。蔗糖分子中有八个羟基，它们都能与各种无机酸和有机酸基结合成酯。调节酯化度和脂肪酸碳链的长度，可以按市场需要制得不同HLB值的蔗糖脂肪酸酯表面活性剂。蔗糖酯是由天然产物蔗糖和油脂(脂肪酸)这类可以再生的资源为原料，所以，无味、无毒，可不受限制地用于食品、化妆品和药物。蔗糖酯不仅不刺激皮肤，而且，还有护肤和润肤的作用。同其他表面活性剂复配使用有协同作用，可降低其他表面活性剂的刺激性。由十四碳以下饱和脂肪酸构成的蔗糖单酯、单亚油酸酯，单亚麻酸酯，在常温下和质量分数为4％浓度时呈透明溶液。单油酸酯、单棕榈酸酯、单硬脂酸酯的水溶性依次减小。单纯的蔗糖二酯几乎不溶于水，但混有单酯时可分散于水中。蔗糖酯一般易溶于甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、丙酮、二噁烷、氯仿、吡啶和二甲替甲酰胺等有机溶剂。但是含二酯、三酯较多的蔗糖酯产品较难溶于极性溶剂，而溶于非极性溶剂，蔗糖二酯稍溶于各种动植物油类。在高温、强酸和强碱作用下，较长时间的作用会发生部分水解，但在化妆品使用条件下是稳定的。

蔗糖酯降低表面张力的能力比其他非离子表面活性剂大。单酯质量分数为0.1％水

溶液的表面张力为32～35mN/m。单酯含量越高，脂肪酸链越短，不饱和度越高，羟基越多，润湿力就越好，在80°C时其润湿能力不亚于烷基苯磺酸钠，但低温时稍差一点。它对钙皂的分散能力较大。亲水性的蔗糖单酯的发泡力大，而蔗糖二酯的泡沫稳定性好。发泡能力受其组成和纯度影响较大。纯度高的蔗糖单月桂酸酯和单肉豆蔻酸酯的发泡能力与十二烷基硫酸钠相近。蔗糖单硬脂酸酯的发泡力最小。它是优异O/W型乳化剂，常与甘油单硬脂酸酯配合使用。蔗糖酯可作为洗涤剂的活性物，有去除水果和蔬菜上残存农药的优异效果。表1－3－57列出Croda公司的Crodesta系列蔗糖酯的物理化学性质和用途。

烷基糖苷(APG)是利用自然界最广泛存在的有机单体——葡萄糖为原料开发的表面活性剂。由于它的优异的应用性质、有利的生态毒理学性质和有利的价格因素，促使它将在表面活性剂中占有重要的地位。过去十年来发表了大约180篇有关APG的应用专利充分说明了这一点。Amerchol公司的甲基葡萄糖苷衍生物由于其安全性、温和性和多功能性，已开始应用于各类化妆品。表1－3－58、表1－3－59列出Amerchol公司各类甲基葡萄糖苷衍生物的物理化学性质和用途。

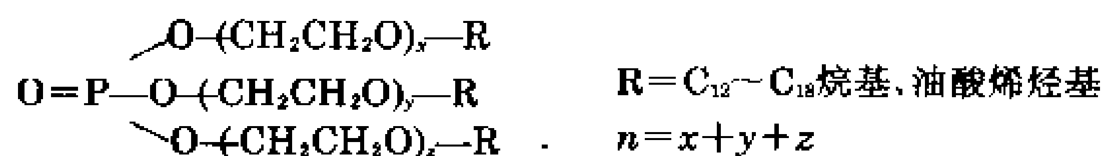
用途　见表1－3－57～1－3－59。食品工业中用途也很广。

安全性　见表1－3－56～1－3－58。蔗糖酯和葡萄糖酯类的表面活性剂具有抗刺激性，它们与一些阴离子表面活性剂复配可明显地降低其刺激性。用质量分数为5％标准表面活性剂溶液作为参照物(含质量分数为4.25％待试表面活性剂和质量分数为0.75％蔗糖酯或葡萄糖酯)，纯十二烷基醇醚硫酸钠(AES)和α－烯基磺酸盐(AOS)的兔眼睛刺激得分(Drazie值)分别为15.8和27.1，与蔗糖椰子油酸酯(SC87)按上述比例复配后，Drazie值：AES＋SC87体系为0.4，AOS＋SC87体系为5.7，明显地降低了阴离子表面活性剂的刺激性。

市售商品　国内产品有蔗糖脂肪酸酯(浙江金华第二制药厂、四川省日化研究所)。

8. 磷酸三酯(Triesters of phosphoric acid)[93]

结构式



物理和化学性质　磷酸三酯实际上是以磷酸三酯为主体的混合磷酸酯。磷酸双酯和单酯，属阴离子表面活性剂。磷酸三酯不溶于水，可溶于矿物油、动物和植物油及脂肪醇。乙氧基化后磷酸三酯水溶性增大。表1－3－60列出Hoechst公司的Hostaphat系列磷酸三酯的物理化学性质和用途。

磷酸三酯会发生水解，应避免在酸性条件下使用。

安全性　无毒，可应用于护肤和护发制品。磷酸三酯与动物磷脂相近，能更好地与活的动物组织匹配，其润温性和渗透性都比烷基硫酸酯好。

表 1-3-57　Croda公司的Crodesta系列蔗糖酯的物理化学性质和用途

商品名	Crodesta A10	Crodesta F10	Crodesta F50	Crodesta F110	Crodesta F160	Crodesta SL-40
名称	乙酰化蔗糖双硬脂酸酯	蔗糖双硬脂酸酯	蔗糖双硬脂酸酯	蔗糖单、双硬脂酸酯	蔗糖单硬脂酸酯	蔗糖椰子油酸酯
外观(25°C)	白色/淡黄色蜡状	乳白色粉末	白色粉末	白色粉末	白色粉末	琥珀色液体
活性物含量w/%	100	100	100	100	100	
单酯含量w/%	3	3	29	52	75	55
HLB值	<3	<3	≈6.5	≈12.0	≈14.5	≈15.0
熔点t/°C	43～49	60～68°C	74～78	72～78	70～74	—
酸值　<	5	5	5	5	5	5
碘值　<	1	1	1	1	1	1
皂化值	230～290	140～200	93～153	85～145	75～153	—
羟值	≤20	80～130	419～469	475～525	545～595	—
溶解性	易溶于植物油、植物油和矿物油混合物	油溶(半透明),水不溶	水溶(半透明),油不溶	水溶(半透明),油不溶	水溶(半透明),油不溶	水溶,油不溶
用途	化妆品、洗涤用品和医药的分散剂、润湿剂和乳化剂,用于含水量少的体系	化妆品、涤涤用品和药物的分散剂、润湿剂和乳化剂,也用作增稠剂和悬浮剂。用于透明微乳液的乳化剂,能减少对皮肤和眼睛的生理作用。				用于温和香波和皮肤清洁剂作非离子润滑剂,改进清洁性能和可冲洗性。产物成胶状。可降低刺激性
市售同类商品名　日本菱糖	S-170		S-570	S-790	S-1670	S-1170
日本第一制药			DK,Ester S-50	DK,Ester S-110	DK,Ester S-160	
RITA公司				PSE141G		LSE87K

表 1-3-58 Amerchol公司Glucam系列甲基葡萄糖苷的物理化学性质和用途[92]

商品名	Glucam E-10	Glucam E-20	Glucam P-10	Glucam P-20
名称 / 项目	PEG-10甲基葡萄糖苷	PEG-20甲基葡萄糖苷	PEG-10甲基葡萄糖苷	PEG-20甲基葡萄糖苷
外观(25℃)	淡黄色粘稠浆状液，基本上无臭	淡黄色粘稠浆状液，基本上无臭	淡黄色粘稠浆状液，基本上无臭	淡黄色粘稠浆状液，基本上无臭
酸值≤	1.5	1	1	1
皂化值≤	1.5	1	1	1
羟值	350～370	205～225	285～305	160～180
碘值≤	1	1	1	1
水分w/%≤	1	1	1	1
灰分w/%≤	0.5	0.5	0.5	0.5
砷含量/mg·kg^{-1}≤	2	2	2	2
重金属含量/mg·kg^{-1}≤	20	20	20	20
EO或PPG平均数n/mol	10	20	10	20
包装时细菌总数，个/g≤	10	10	10	10
用途	有效的吸湿剂和保湿剂、润肤剂，凝固点降低剂，调理剂。易溶于水和乙醇，Glucam P系列可溶于蓖麻油和其他油类。可用于香波和发蜡，增加头发光泽;香皂添加剂防止开裂，增泡，用后产生柔软感。Glucam P-20还可用作香精定香剂，增加头香持久力			
安全性	Glucam系列是完全安全和温和组分，重复损伤敷贴试验(人)证明这些产品不是敏化剂，也不是主要刺激物，首次皮肤刺激试验和6周重复使用皮肤耐量试验证明无刺激性。Glucam P-20还可作为抗刺激剂，此外，Glucam中不含二噁烷			

9. N-烷基吡咯烷酮(N-Alkyl pyrrolidone)[94,95]

结构式

(环状结构：N-R 吡咯烷酮 =O ⟷ O$^-$ 共振式)　R=C_8、C_{12} 烷基

物理和化学性质　烷基吡咯烷酮有两种结构式，系共振杂化分子，当pH值降低约6.0时，分子发生质子化，产生一个阳离子基团，在酸性条件下，该表面活性剂呈现阳离子特性，在碱性条件下仍呈非离子特性。因此，可认为是假阳离子。其表现类似于氧化胺，在阴离子体系中，弱阳离子特性导致高粘特性，并对头发和皮肤有明显的益处。与一般非离子表面活性剂相比，烷基吡咯烷酮是唯一高纯度化合物(典型者w=99%)。它们为低粘度浅黄色的液体，与氧化胺相比，某些方面有相似之处，即在无空气条件下，处于250～275°C时都很稳定。烷基吡咯烷酮微溶于水，但在其他多种溶剂中有较高的溶解度，可用于非水溶液体系。如清洁剂和去渍剂。对类似于N-甲基吡咯烷酮的物质有较强的溶解力。具有极好润湿力和表面活性，可用作辅助表面活性剂。与其他表面活性剂匹配使用时，对其润湿能力和发泡性能有协同作用。对酚类、羧酸、醇类和硫醇有较强的络合能力，可用于选择除去和传递带有高极性氢的物质。质量分数为1%烷基吡咯烷酮的水溶液在40°C连续

表 1-3-59　Amerchol公司的甲基葡萄糖苷衍生物的理化性质和用途[82]

商品名		Glucate SS	Glucamate SSE-20	Glucate DO	Glucamate DOE-120	Glucam P-20 Distearate	Glucam E-20 Distearate
项目＼名称		甲基葡萄糖倍半硬脂酸酯	PEG-20甲基葡萄糖倍半硬脂酸酯	甲基葡萄糖二油酸酯	PEG-120甲基葡萄糖二油酸酯	PPG-20甲基葡萄糖二硬脂酸酯	PEG-20甲基葡萄糖二硬脂酸酯
外观(25℃)		淡黄/白色薄片	淡黄色柔软固体	琥珀色粘液	淡黄色蜡状流体	淡琥珀色液体	黄色半固状物
EO或PPG平均数n/mol		0	20EO	0	120EO	20PPG	20EO
酸值 ≤		8	1.5	8	1	2	2
皂化值		125~146	40~50	145~160	14~26	58~72	66~80
羟值		270~305	95~110	145~170	14~26	50~70	58~75
碘值 ≤		1	1	60~75	5~15		—
砷含量/mg·kg^{-1}		2	2	2	—	2	2
重金属含量/mg·kg^{-1}		20	20	20		20	20
HLB值(计算)		6	15	5	—	—	12.5
性质和用途		GlucateSS和Glucamate SEE-20[illegible]配合比范围30：70~70：30，用作O/W或W/O型乳化剂或助乳化剂，产生与稳定粘度。GlucateSS可用于强化棒制膏体，使膏硬化，降低脱水收缩，保湿，改良泡沫结构。GlucamateSEE20可作增溶剂、清洁剂、颜料悬浮剂、香皂防裂剂		W/O体系乳化剂，可稳定O/W乳液，用作润肤剂，颜料分散剂，与常用油类混溶，无苦味，无后味，可用于唇膏配方中	高效增稠剂，特别适用于α-烯基磺酸盐的增稠，pH4.5~9范围内产生恒定的粘度。有抗刺激性	溶于热矿油、IPM、蓖麻油、玉米油、乙醇，不溶于水、丙二醇和含水乙醇(w=95%以下)。用作保湿剂、润肤剂、粉饼压制粘合剂	润肤剂、助乳化剂
安全性	急性口服毒性(鼠)LD_{50} g/kg	>5	>5	>5	>5	>5	>5
	眼睛刺激性(兔)	Draize值<1 (w=100%浓度)	Draize值<1 (w=25%水溶液)	Draize值0.3 (w=20%矿油溶液)	Draize值0.0 无刺激	w=100%溶液，基本无刺激	w=20%玉米油溶液，基本无刺激
	首次皮肤刺激(兔)	无刺激，无致敏	无刺激，无致敏	非主要皮肤刺激物	PI指数0.45	非主要皮肤刺激物 (w=100%)	非主要皮肤刺激物 (w=20%矿物油)

表 1-3-60　　Hoechst公司的Hostaphat系列磷酸三酯的物理化学性质和用途[93]

商品名	Hostaphat KL340N	Hostaphat KW340N	Hostaphat KO380	Hostaphate KO300N
烷基	C_{12}/C_{14}	C_{16}/C_{18}	C_{18}不饱和	C_{18}不饱和
EO平均数n/mol	4	4	8	0
外观(25°C)	透明淡黄色液体	白色蜡状	透明黄色液体	透明黄色液体
活性物含量w/%	95	96	95	100
用途	O/W乳液和膏体乳化剂，可制成啫喱状乳液和浆状膏体，易从皮肤和头发清洗干净，赋予头发抗静电作用			W/O型乳化剂，一般与羊毛脂衍生物或脂肪酸皂一起使用
同类产品商品名	Nikkol TLP-4 (Nikko) Elfan A913(AKzo)	Nikkol TCP-5 (Nikko)		

搅拌30天，未失去活性，对双氧水和漂白液也呈现较好的稳定性。表1-3-61列出GAF化学公司最近推出Surfadone LP-100和LP-300的部分物理特性。

表 1-3-61　　GAF化学公司的烷基吡咯烷酮的部分物理特性

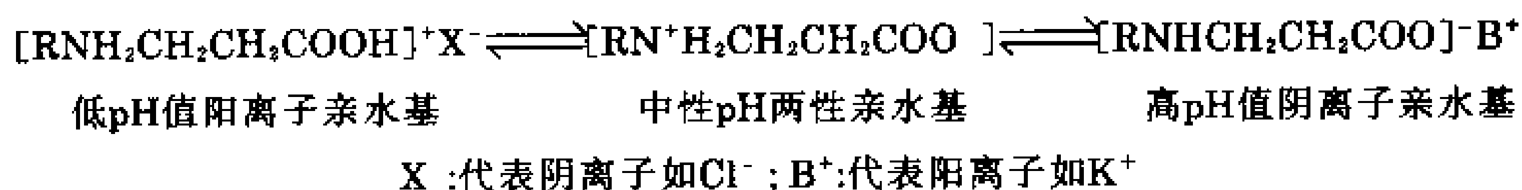
商品名	Surfadone LP-100	Surfadone LP-300
项目 \ 名称	辛基吡咯烷酮	月桂基吡咯烷酮
外观(25°C)	透明至半透明液体	透明至半透明液体
色泽(APHA)≤	180	180
沸点t/°C	100(0.3mmHg)	145(0.2mmHg)
密度ρ/g·mL^{-1}	0.92	0.90
溶解度	9.2	8.9
闪点t/°C(TCC)	119	116
凝固点t/°C	-25	10

用途　用作香波增稠剂，泡沫稳定剂、调理剂、香精和其他组分的增溶剂。月桂基吡咯烷酮具有良好的润湿性，对漂白液的稳定性，可用于化学卷发剂和永久性染发剂。其潜在应用领域包括硬表面清洗剂、油脂去渍剂和衣用预洗剂。

安全性　辛基吡咯烷酮和月桂基吡咯烷酮在推荐用量下(w=1%～2%悬浮水溶液)，对眼睛和皮肤的刺激很低，而且，月桂基吡咯烷酮较低，急性经口毒性(鼠)LD_{50}(月桂基)5.0g/kg，LD_{50}(辛基)2.05g/kg。在人皮肤临床研究中，两种活性剂都不会引起接触性皮肤光毒性、光敏感性或过敏作用，也不会产生致突变物，其生物降解迅速，水生毒性低。

第四节　两性表面活性剂

两性表面活性剂是指分子结构中具有阳离子亲水基团，又同时具有阴离子亲水基团;在强酸性的介质中，亲水基团带正电荷，表现出阳离子表面活性剂特性;在强碱性的介质中，亲水基团带负电荷，表现出阴离子表面活性剂特性;在中性介质中呈两性:



X :代表阴离子如Cl^- ; B^+:代表阳离子如K^+

两性表面活性剂在化妆品中的应用是有限的。近年来，由于它们在使用过程中具有一些特点，越来越受到人们的注意。两性表面活性剂低毒性，对皮肤、眼睛刺激性低，耐硬水和较高浓度的电解质，有一定的杀菌性和抑霉性，有良好的乳化和分散效能，对织物有优异的柔软平滑和抗静电作用，可与几乎所有其他类型的表面活性剂配伍，并有协同效应，可吸附在带负电荷或正电荷的物质表面上，而不会形成憎水膜，因此，有很好的润湿性和发泡性，它还有良好的生物降解性。基于以上特点，它们在日化工业和其他工业中的应用日趋广泛。

两性表面活性剂可分成下列三类:

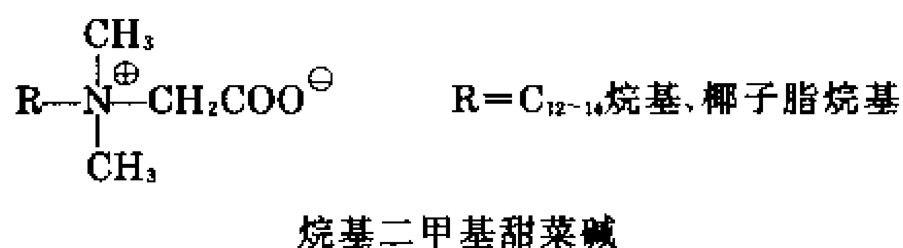
(1) 甜菜碱类

(2) β－氨基丙酸类

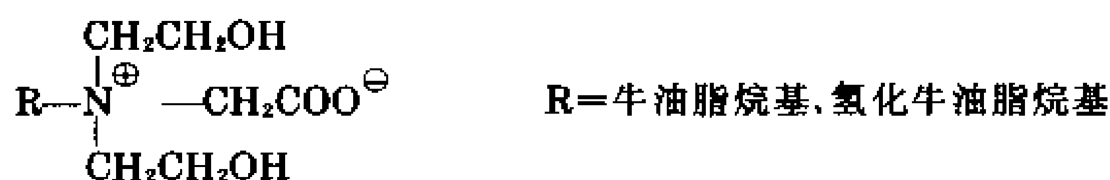
(3) 咪唑啉类

一、甜菜碱类[96,97]

结构式



烷基二甲基甜菜碱

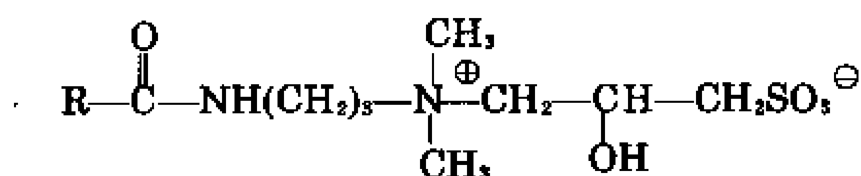


N－烷基－N,N′－二(2－羟乙基)甘氨酸盐(甜菜碱)

(Dihydroxyethyl Alkyl Glycinate)



N－(烷酰胺丙撑基)二甲基甜菜碱



N－(烷酰胺丙撑基)－*N*,*N*－二甲基－3－(2－羟基丙撑磺酸基)铵

(磺酸型甜菜碱,Cocamidopropyl Hydroxysultaine)

物理和化学性质　甜菜碱系表面活性剂包括羧酸型、硫酸酯型和磺酸型甜菜碱。甜菜碱系两性表面活性剂的基本分子结构是由季铵盐型阳离子和羧酸型阴离子(或其他类型阴离子)所组成。羧酸型甜菜碱在等电点和等电点以上的pH值时呈两性(即中性和碱性pH值范围),在等电点以下(即酸性pH范围)呈阳离子性质,它不表现出阴离子的性质。除了在很低pH值范围与阴离子表面活性剂产生沉淀外,它们可与所有类型的表面活性剂匹配。在酸性和中性的水溶液中,它们能与碱土金属和其他金属离子(Al^{3+}、Cr^{3+}、Cu^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+})匹配。在pH＝7时其刺激性最低。它们不受pH值影响,以阳离子形式吸附在带负电的表面。在酸性时润湿和发泡能力比在碱性时好,硬水不影响其发泡作用。在较强酸中羧基甜菜碱会形成外盐。

磺酸型甜菜碱对pH值不灵敏,不会形成外盐,在所有pH值范围内呈两性,能吸附在带电的表面,但不会形成憎水膜。在酸性范围具有良好的水溶性,在碱性溶液中会沉淀。

甜菜碱系两性表面活性剂的物理化学性质和用途见表1－3－62。

安全性　对皮肤和眼睛的刺激性很低,与其他表面活性剂复配物对皮肤和眼睛很少或几乎不产生刺激。急性经口毒性很低,可认为是无毒。

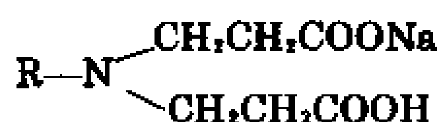
市售商品　国外商品见表1－3－61。国内商品为BS－12(中国日化研究所、上海合成洗涤剂三厂、上海高维系统化优化公司、广州助剂厂、上海奥利精细化工厂、北京华源精细化工厂)。

二、β－氨基丙酸类[96,97]

结构式



N－烷基－β－氨基丙酸



R＝椰子基、月桂基、牛油基、肉豆蔻基

N－烷基－β－亚氨二丙酸单钠盐

物理和化学性质　β－氨基丙酸表面活性剂是β－丙氨酸或β－*N*(2－羧乙基)丙氨酸的衍生物。市售商品可以是游离羧酸,但更普遍是相应的单钠或双钠盐,当pH＝6时,呈两性。钠盐溶于水,两性形式,特别是烷基氨基丙酸是不溶于水。在酸性或碱性介质中,*N*－烷基氨基丙酸不会被水解,在化妆品使用条件下是很稳定的。表1－3－63列出Henkel公司的Deriphat系列*N*－烷基－β－氨基丙酸。

表 1-3-62　甜菜碱系两性表面活性剂的物理化学性质和用途

商品名		Empigen BB	Schercotaine CAB	Schercotaine IAB	Scherotaine UAB	Scherotaine SCAB	Monateric 1202
项目＼名称		C_{12}/C_{14}烷基二甲基甜菜碱	N-(椰子酰胺丙撑基)二甲基甜菜碱	N-(异硬脂酰胺丙撑基)二甲基甜菜碱	N-(十一烯酰胺丙撑基)二甲基甜菜碱	N-(椰子酰胺丙撑基-N,N-二甲基-3-(2-羟基丙撑磺酸基)铵	双羟乙基牛油脂基甘氨酸盐
外观(20℃)		淡草色液体	透明浅黄色液体	琥珀色软凝胶	透明琥珀色液体	透明浅琥珀色液体	透明粘液
总固体w/% ≥		—	45	35	35	50	40.0
活性物w/%		30.0±1.0	—		—	—	35.0
含盐量(以Cl w%计算)≤		7.5±0.5	6.5	4.5	5.5	6.0	5.0
pH值(w=5%水溶液)		7.0±2.0	5～7	5～7	5～7	5～7	5.5
用途		有效的稳泡、增泡剂、调理剂，增稠剂，易成胶冻状制品。对皮肤和眼睛作用温和，用于温和香波和浴剂	有低浊点，可作洗涤剂、润湿剂、优良的发泡剂，用于低刺激香波和泡沫浴	有优良调理作用的洗涤剂，用于温和香波和浴制品	有消毒和杀菌作用，用作香波添加剂	浊点十分低的洗涤剂，润湿剂，优良的发泡剂	发类产品的调理剂、偶合剂、粘度控制剂，用于香波、护发素、摩丝
市售同类商品	Jordan Chemical Co.	Jortaine CB-40	Jortaine CAB 35				Jortaine TM
	Mona Industries Inc.	Monateric LMAB	Monateric CAB				
	Croda surfactants, Inc.		Incronam 30	Incronam I-30			
生产厂家		Albright & Wilson	Scher Chemical, Inc.	Scher Chemical, Inc	Scher Chemical, Inc.	Scher Chemical, Inc.	Mona

表 1-3-63　Henkel公司的Deriphat系列N-烷基-β-氨基丙酸

商品名	化学名称	性状	典型pH值
Deriphat 151	N-椰子基-β-氨基丙酸钠	w=97%活性物，片状	12
Deriphat 151C	N-椰子基-β-氨基丙酸	w=42%水溶液	7
Deriphat 170C	N-月桂基/肉豆蔻基-β-氨基丙酸	w=50%水溶液	6
Deriphat 154	N-牛油基-β-亚氨二丙酸二钠盐	w=97%活性物，片状	12
Deriphat 160	N-月桂基-β-亚氨二丙酸二钠盐	w=97%活性物，片状	12
Deriphat 160C	N-月桂基-β-亚氨二丙酸部分钠盐	w=30%溶液	7

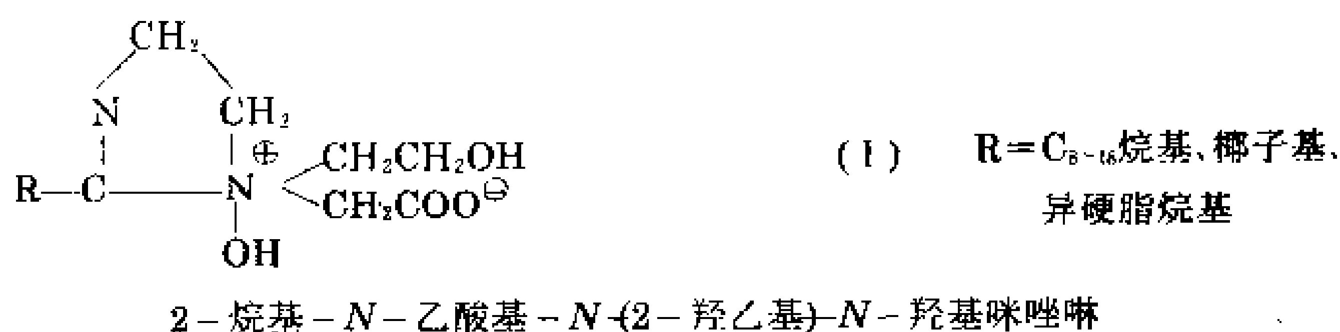
用途　在中性或碱性PH值范围内，有优良的发泡能力。在低pH值时，表现出阳离子性质，失去发泡能力。处于两性状态时，对头发有很好的亲合力，适用于所有类型发类制品。它们也可用作乳化剂。

安全性　如同其他氨基酸衍生物一样，β-氨基丙酸类表面活性剂对皮肤和眼睛的刺激性很低，可认为在化妆品中的使用是安全的。

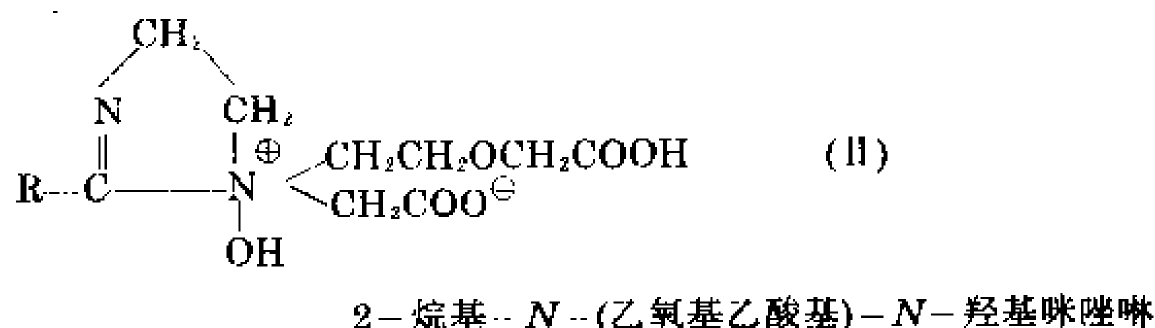
市售商品　Mirataine T2C,H2C(Miranol Chem.Co.,Inc.);Sipon 1112(Alcolac);Velvetex 610-L(Henkel)。

三、咪唑啉类[96,97]

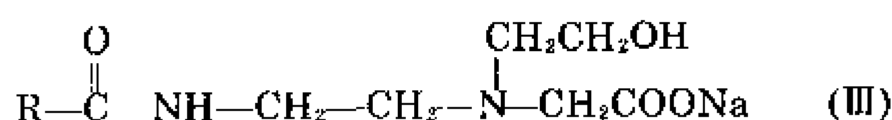
结构式



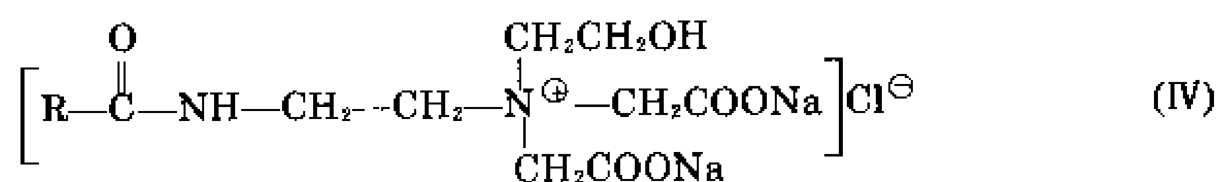
2-烷基-N-乙酸基-N-(2-羟乙基)-N-羟基咪唑啉



2-烷基-N-(乙氧基乙酸基)-N-羟基咪唑啉

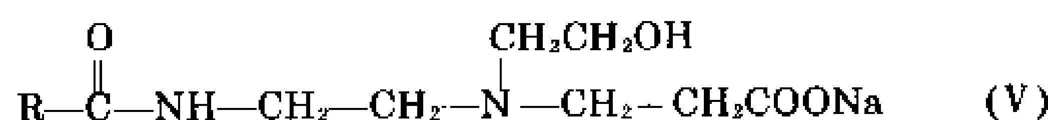


N-(椰子酰胺乙撑基)-N-(2-羟乙基)-甘氨酸钠
(Cocoamphoglycinate)



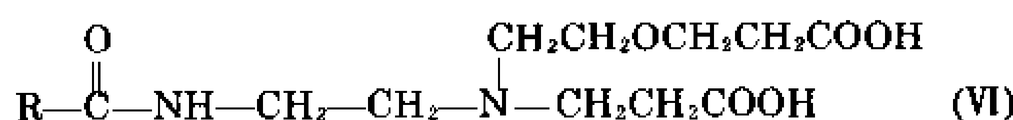
N－(椰油酰胺乙撑基)－*N*－(2－羟乙基)－二乙酸钠氯化铵

(Cocoamphocarboxyglycinate,亦称椰油酰胺两性甘氨酸盐)



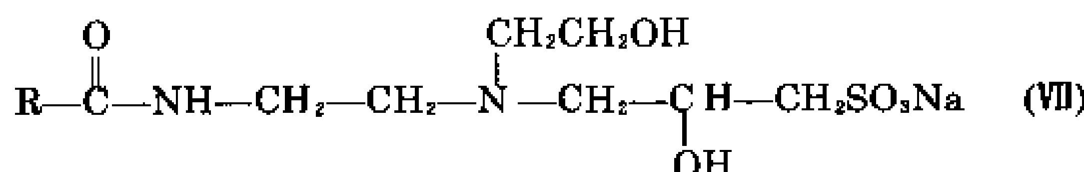
N－(椰油酰胺乙撑基)－*N*－(2－羟乙基)－*β*－氨基丙酸钠

(Cocoamphopropionate,亦称椰油酰胺两性丙酸钠)



N－(椰油酰胺乙撑基)－*N*－(2－乙氧基乙酸基)－*β*－氨基丙酸钠

(Cocoamphocarboxypropionate)



N－(椰油酰胺乙撑基)－*N*－(2－羟乙基氨基)－2－羟丙基磺酸钠

(Cocoamphopropylsulfonate)

物理和化学性质　两性咪唑啉是由长链脂肪酸与乙胺基乙醇胺缩合反应生成2－烷基羟乙基咪唑啉，再通过烷基化反应，生成两性咪唑啉。在烷基化反应中，由于烷化剂的种类和用量不同，产生一系列两性咪唑啉。由于环状咪唑啉衍生物非常容易发生水解开环。形成Ⅲ～Ⅶ式化合物。商品咪唑啉表面活性剂通常是混合物。具有商业价值的主要是水解开环咪唑啉羧基化合物，可以是钠盐或游离酸式。两性咪唑啉在强酸或强碱条件下，会发生水解，但在化妆品的使用条件下，它们是稳定的。表1－3－64列出Mona公司的Monateric系列两性咪唑啉的物理化学性质。

用途　两性咪唑啉类表面活性剂是温和的洗涤剂，其乳化能力较差。它们可与所有类型的表面活性剂匹配，对硬水的容忍度较高。它们能与阴离子表面活性剂络合，减少阴离子表面活性剂对眼睛产生的刺激，但又不影响其发泡作用。两性咪唑啉类表面活性剂广泛用于温和香波和沐浴制品。含有两性咪唑啉的香波能使头发柔软，易梳理和抗静电。一般使用的pH值范围为6.5～7.5。

安全性　浓溶液(w>20%)会刺激眼睛，但在一般使用浓度条件，对眼睛和皮肤刺激性很低或不产生刺激。急性口服毒性也很少。可认为是无毒的。

市售商品　国外商品见表1－3－64。国内产品羧基咪唑啉XCGL－2(月桂基)，XCGCO－2(椰油基)(中国日化研究所、广州助剂厂、河北邢台助剂厂、江苏连云港日化厂)。

表 1-3-64　　Mona公司的Monateric系列两性咪唑啉表面活性剂的物理化学性质

商品名	结构式[①]和名称	烷基名称(R—)	相反电荷离子	外观(25℃)	pH值(w=10%水溶液)	固体总量 w/%	NaCl含量 w/%	活性物含量 w/%	润湿性[②](w=1%活性物)	相对密度 d(25℃)	同类产品商品名
Monateric CM-365	Ⅲ	椰子基	Na^+	透明琥珀色液体	11.9	42	6	36	5s	1.10	Emery 5412(Emery) standapol CIM-40(Henkel)
Monateric LMM-30	Ⅲ	月桂基	Na^+	琥珀色粘液	9.2	36	6	30	5s	1.09	Alkateric CIB(Alkaril) Velve tex G-20(Henkel) Miranol HM(Miranol)
Monateric CDX-30	Ⅳ	椰子基	Na^+	黄色粘液	8.5	50	11	39	18s	1.18	Miranol C2M(Miranol) Schercoteric MS-2(Scher)
Monateric CDX-38Mad	Ⅳ	椰子基	Na^+	黄色透明液体	8.8	50	11	39	20s	1.18	Alkateric 2CIB(Alkaril)
Monateric CSH-32	Ⅳ	椰子基	Na^+	黄色透明液体	8.4	40	8	32	20s	1.13	Amphoterge W-2(Lonza) Rewoteric AM-2C(Rewo)
Monateric CA-35	Ⅴ	椰子基	H^+	琥珀色透明液体	5.7	35	—	35	11s	1.02	Amphoteric K(Lonza) CyclotericMC-SF(Cyclo)
Monateric CAM-40	Ⅴ	椰子基	Na^+	琥珀色透明液体	9.3	40	—	40	40s	1.05	Miranol CM-SF(Miranol) Schercoteric MS-SF(Scher)
Monateric ISA-35	Ⅴ	异硬脂基	H^+	琥珀色透明液体	5.4	35	—	35	10min	1.01	
Monateric CyNa-50	Ⅴ	辛基	Na^+	深琥珀液体	10.6	50	—	50	29s	1.10	
Monateric CEM-38	Ⅵ	椰子基	Na^+	透明至混浊琥珀色液体	8.6	39	—	39	4.5min	1.06	Amphoteric K-2(Lonze) Miranol C2M-SF(Miranol)
Monateric CEM-38CG	Ⅵ	椰子基	Na^+	透明至混浊琥珀色液体	9.8	38	—	38	10min	1.07	Scher coteric MS-SF-2(Scher) Rewoteric AM-2CSF(Rewo)

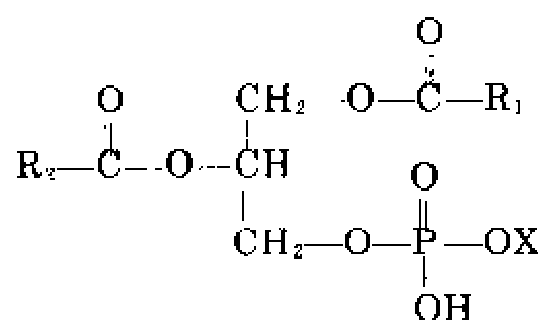
注：① 结构式和名称见结构式Ⅲ～Ⅵ名称
② 使用Drave法，3g挂钩

第五节　天然表面活性剂

天然表面活性剂是以植物或动物组织(如植物种子、根、茎、叶和分泌物，动物组织和分泌物等)为原料，通过物理过程或物理化学的方法提取而得到，具有表面活性的物质。它们广泛地存在于生物体中，起代谢作用和结构形成作用，具有一定的生理活性和泡沫、乳化、分散、润湿，增溶等作用，是一类多功能的表面活性剂。可应用于食品、医药、化妆品、纺织、材料工业领域，其中应用较广的有卵磷脂和茶皂素。

1. 卵磷脂(Lecithin)[98]

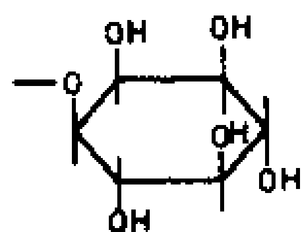
结构式



X＝—$CH_2CH_2N(CH_3)_3$(胆碱)，构成卵磷脂(PC，磷脂酰胆碱)；

—$CH_2CH_2NH_2$(乙醇胺)，构成脑磷脂(PE,磷脂酰乙醇胺)；

$CH_2CH(NH_2)COOH$(丝氨酸)，构成丝氨酸磷脂(PS．磷脂酰丝氨酸)；



(肌醇)，构成肌醇磷脂(PI，磷脂酰肌醇)

R_1—C(=O)—O—或R_2—C(=O)—O—＝硬脂酸基、棕榈酸基、油酸基、亚油酸基、亚麻油酸基、花生四烯酸基

物理和化学性质　卵磷脂主要来自大豆油，其次为玉米油、芥菜籽油、菜籽油和红花油等，少量来自蛋黄。以质量分数计：大豆含0.5％，肝脏含4％，脑和骨髓含16％，蛋黄含8％～9％卵磷脂。市售的玉米大豆磷脂组成(以质量分数计)：卵磷脂30％～32％，脑磷脂22％～28％，肌醇磷脂18％～20％，丝氨酸磷脂3％～4％，其他20％～30％。磷脂最重要的特性是具有两亲分子结构，两个脂肪酸链为疏水基，磷酸和胆碱等基团为亲水基。天然存在的磷脂都是多种α－型磷脂的混合物。磷脂具有界面吸附、形成胶团、乳化作用、生成液晶和脂质体等性质。磷脂的两亲性结构与它在生物体中的作用有密切关系，细胞膜的基本骨架是磷脂的双分子膜，这种结构容许离子传递和分子运动，它们是机体所需燃料和养分的贮存形式及运输形式。

卵磷脂的HLB值约为7～8，通常形成O/W型乳液。醇溶的(富含卵磷脂)易形成O/W型，而醇不溶的(富含脑磷脂)易形成W/O型．此外，卵磷脂在酸性附近环境下易形成W/O型，在碱性附近环境下易形成O/W型。

纯的卵磷脂是无色半透明蜡状物，与空气接触很容易变成黄色或棕色，吸湿性很强，

熔点约为60°C，在100°C时发生分解。不溶于水和氯化钠溶液，但可溶胀形成骨髓状的胶体。可溶于12份冷的无水乙醇，溶于氯仿、乙醚和石油醚，不溶于丙酮。市售卵磷酯可溶于脂肪族和芳香族的碳氢化合物、矿物油、植物油和氢化油脂。表1－3－65列出Central soya公司的卵磷脂物理化学性质。

表 1-3-65　　Central Soya公司的卵磷脂的物理化学性质

项目 / 商品名	外观(25°C)	丙酮不溶物 w/%≥	己烷不溶物 w/%≤	水分 w/%≤
Centrolex P	粒状，表观密度0.44g/ml	98.0	0.01	1.0
Centrolene A	粘稠液体	58.0	0.3	1.5
Centrophil W	浅琥珀色液体	35.0	0.1	1.5
Centropophase 31	浅琥珀色液体	60.0	0.01	0.8
Centropophase HR2	琥珀色液体	60.0	0.05	1.0
Centrol 2F－UB	琥珀色液体	62.0	0.1	0.8
Actiflo 68－DB	粘稠液体	66.0	0.1	0.8

项目 / 商品名	相对密度d (25℃)	颜色 (Gardner)≤	粘度η/mPa·s Brookfield/(25℃)	备注
Centrolex P	1.1	—	—	高浓度，不含油卵磷脂
Centrolene A	1.03	12	50000	羟化卵磷脂，亲水性近好，粘稠
Centrophil W	0.98	14	150	不含油卵磷脂和精炼油混合物，低粘度
Centropophase 31	1.03	17	8500	中等粘度，耐热(至246℃)卵磷脂
Centropophase HR2	1.03	14	8000	中等粘度，耐热卵磷脂
Centrol 2F－UB	1.03	17	12000	稳定的天然磷脂与大豆油混合物
Actiflo 68－DB	1.04	12	15000	富集的卵磷脂

用途　主要用作食品、医药和化妆品的乳化剂、泡沫稳定剂和软化剂。近年，将磷脂与其他活性物复配，使其微囊化，制成控制释放的微囊用于医药和化妆品工业。卵磷脂在油漆、涂料工业、纺织和制革工业中用作颜料分散剂和油的渗透剂。卵磷脂还有很好的润湿、润滑和抗氧化作用，用作香皂和香波添加剂可防止过分脱脂，并有稳泡和润滑作用。常与胆固醇一起作为按摩油和抗皱油膏的活性成分，添加温度不可超过60～70°C。作为抗氧化剂，其添加量质量分数为0.05%～0.2%。由于卵磷脂略有气味，一般产品带黄棕色。因此，在化妆品方面的应用也受到一定的限制。卵磷脂有亲脂性(Lipotropic)，可影响胆固醇的吸附，在血浆中卵磷脂含量达到某一水平时，可防止胆固醇在动脉壁上沉积，造成血管硬化和变窄。

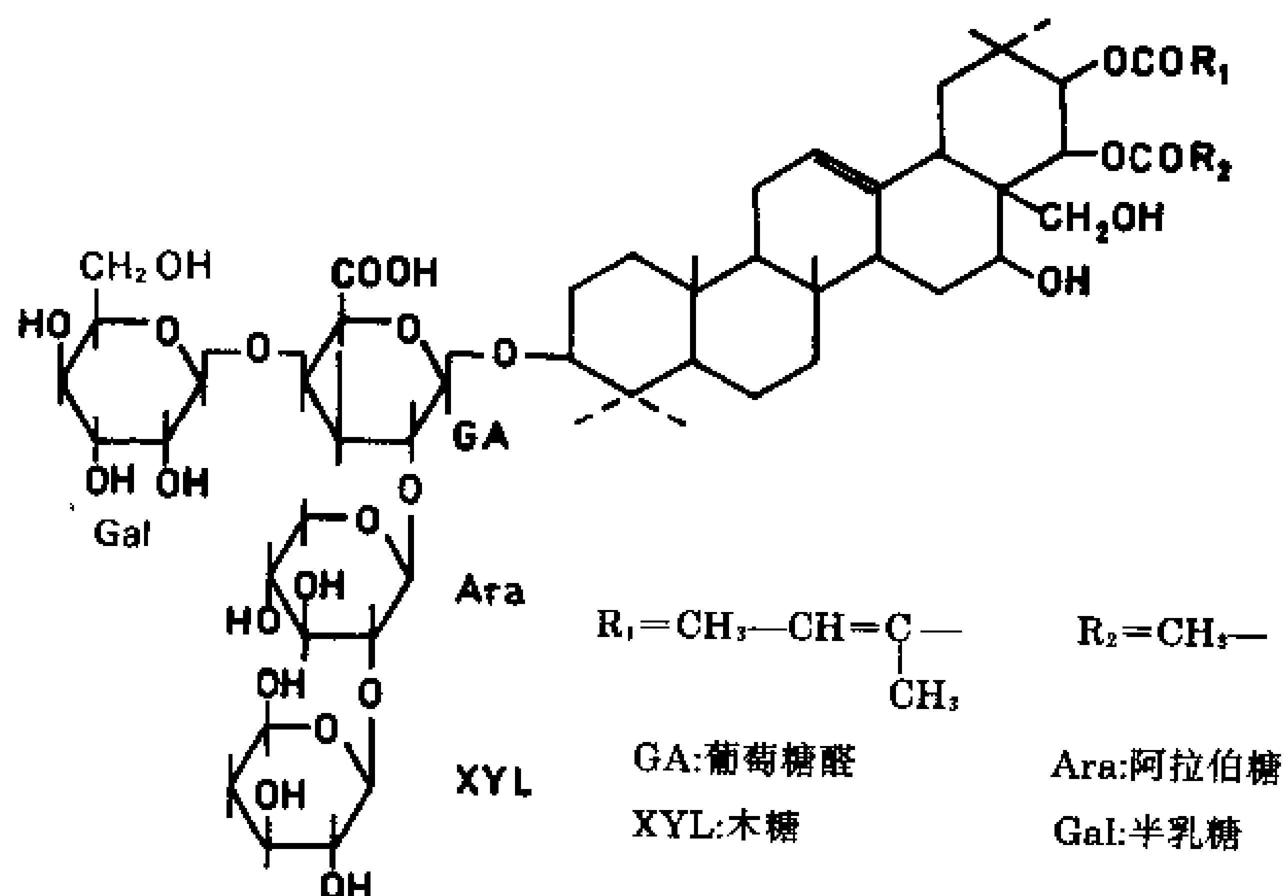
安全性　正常人的皮肤含有质量分数为0.4%～1.5%卵磷脂，这表明卵磷脂应用是很安全的，它不会引起急性皮肤刺激和过敏。卵磷脂已长期作为食品乳化剂安全使用。

市售商品　见表1－3－65。此外还有Alcolec329、D、DS、DS－A、F－100，Granules、PG、PSH、S;Lexin K;Lexinol(American lecithin)。国内产品:GD－2301蛋

白油(含卵磷脂,上海奥利精细化工厂)。

2. 茶皂素(Theasaponin)[99]

结构式



物理和化学性质　茶皂素,学名茶皂苷,是从山茶科植物种子提取的天然产物。它的基本结构是由几种三萜类苷元配体和结构糖、结构酸形成的一组混合组分的天然产物。其苷元配体结构属于五环三萜类化合物。其中碳结构为齐墩果烷,其组分是相似的5～7种苷类化合物,其中最主要的五种苷类化合物和大致含量(以质量分数计):茶皂草精醇E45%,茶皂草精醇A30%,茶皂草精醇B(玉蕊精醇C)15%,山茶苷元A5%,山茶苷元D5%。分子中结构糖部分均由葡萄糖醛、阿拉伯糖、木糖和半乳糖组成。

茶皂素具有一般皂角苷化合物的通性,味苦而辛辣,刺激鼻粘膜引起喷嚏,有较强的吸湿性。外观是一种无色微细柱状晶体。在无水甲醇和乙醇中难溶,而在含水甲醇和乙醇、冰醋酸、酸酐和吡啶中可溶,在热水中稍溶,并显示皂元苷的起泡特性。易溶于碱性溶液,不溶于冷水及乙醚、石油醚等非极性溶剂。熔点224°C,分子式$C_{57}H_{90}O_{26}$,相对分子质量1203,元素分析值C:59.93%、H:7.0%,旋光度(ϕ =0.88% 乙醇液)$[\alpha]_D^{21}+27.5$,水溶液(w=1%)pH值6.2。

茶皂素具有表面活性剂优良的综合性能。发泡作用很强,其水溶液具有持久稳定的泡沫,并且不受水的硬度影响。乳化能力超过油酸皂、烷基磺酸盐和聚氧乙烯脂肪醇醚(如国产平平加O)对钙皂分散力和润湿性能也与它们相近,去污能力中等。根据《本草纲目》和《全国中草药汇编》等文献记载,我国茶饼粕水浸出液除具有一定洗涤效果之外,对皮肤上的真菌还有抑止作用和明显的抗炎症功效,能提高头发的抗拉强度和易梳理性,并有去屑止痒的效果。

用途　主要用于调理香波和沐浴制品。纺织工业上用于丝毛清洗剂。

安全性　茶皂素对冷血动物毒性较大,在极低浓度下可使鱼虾、蚂蝗等中毒死亡,但对鸟类以上较高等动物口服无任何毒性。茶皂素的这种毒理特性在碱性溶液中则完全

丧失。

市售商品　国内产品:精制茶皂素粉含皂苷质量分数为≥85%(湖南永州市香料厂)。

参考文献

〔1〕 Rosen,M.J.:Surfactants and Interfacial Phenomena,2nd edition,John,Wiley & Sons,Inc., New York,1989,pp.1－31

〔2〕 Myers,D:Surfactant science and Technology,VCH Publishers,Inc.,Cordoba,Repubic of Argentina,1988,pp.27－80

〔3〕 C&T Editor:Surfactant Encyclopedia,Cosmetics & Toiletries,Vol.104,No.2,67～111(1989)

〔4〕 北原文雄等编,孙绍曾等译:《表面活性剂—物性·应用·化学生态学》,第1版,1～52页,北京,化学工业出版社,1984.

〔5〕 苏鹏飞等编:《化工标准名词术语》,化学工业部标准化研究所,1988.

〔6〕 [日]精细化学品辞典编辑委员会编,禹茂章等译校:《精细化学品辞典》,第1版,495～528页,北京,化学工业出版社,1989。

〔7〕 Nikitakis,J.M.(Ed):CTFA Cosmetic Ingredient Handbook,CTFA,Inc.,Washington,DC., 1988

〔8〕 吉田時行等共编:《新版界面活性剤ハンドブック》,工学図書株式会社版,東京都,第1版,1～36页,1987.

〔9〕 Flick,E.W.:Industrial Surfactants,Noyes Publications,New Jersey,1988

〔10〕 Technical Bulletin ACG－8002, Acylglutamate, AjiNomoto Co., Inc., Japan, 1988

〔11〕 罗惠萍等:《N－长链酰基氨基酸表面活性的研究》,见《表面活性剂工业》,1988(4),18～25页。

〔12〕 杨跃飞:《N－长链酰基谷氨酸的制备、性质及用途》,见《表面活性剂工业》,1989(2),19～26页。

〔13〕 徐宝财等:《N－长链酰基谷氨酸盐的性质》,见《表面活性剂工业》,1991(1),31～34页。

〔14〕 Rieger,M.M.(Ed.):Surfactants in Cosmetics,Maral Dekker,Inc.,New York and Basel,1985

〔15〕 郭秀兰译:《酰基胶原缩氨酸》,见《日用化学工业译丛》,1990(1),37～38页.

〔16〕 Spivack,J.D.:N－Acylated Amino Acid As Surfactants,In Anionic Surfactants,Part Ⅱ,edited by Linfield,W.M.,Marcel Dekker,Inc.,New York and Basel,1976,pp.581～617

〔17〕 Speciality proteins and amino acids for the cosmetic industry,crode chemicals Ltd,1990

〔18〕 Hampshire Hamposyl Surfactants,Organic Chemicals Division,W.R.Grace & Co.－Conn.,Literature Code HSB1,1992

〔19〕 Crudden,J.J.et al.:Application of N－acyl Sarconsine Surfactants,In Industrial Application of Surfactants Ⅲ,edited by karsa,D.R.,The Royal Society of chemistry, 1992,pp.96～119

〔20〕 Hart,J.R.:Shampoo Lather — A Reliable Test,Cosmetics & Toiletries,Vol.100, No.3,58～66(1985)

〔21〕 Hart,J.R.et al.:The Effect of Conditioning Ingredients on Lathering,Cosmetics & Toiletries,Vol.98,No.2,49～54(1983)

〔22〕 Hart,J.R.et al.:Surface Active Thickeners:Effect on Lathering,Drug & Cosmetic Industry,Vol.134,No.3,46,48,50(1984)

〔23〕 Hart,J.R.:Improving medicated products with sarcosinate surfactants,Cosmetics & Toiletries,Vol.85,No.12, 51～53 (1980)
〔24〕 Seidenfaden,M.L.:The use of taurides,sarcosides and isethionates in cosmetics,Am.Perf Cosmet.,81.29～31(1961)
〔25〕 宫译 清等编著,肖家骏译:《头皮、头发用香波的N－酰基－N－甲基牛磺酸钠的开发和工业化》,见《日用化学工业译丛》,1991(6),37～41页。
〔26〕 R.I.T.A公司:《化粧品、衛浴用品配方设计者手册》27～31页,1990年。
〔27〕 Technical Bulletin,No.290f.Monafax surfactants, Sept.,1986
〔28〕 Product Bulletin,《Crodafos》,Croda chemicals Ltd.,1988
〔29〕 Product Information,《Naxnac Series》,Ruetgers－Nease chemical company,Inc.,1991
〔30〕 Raw Materials for The Cosmetics Industry,Hüls Aktiengesellschaft,1990
〔31〕 丛岩:《含磷表面活性剂》,见《表面活性剂工业》,1986(2),16～20页。
〔32〕 Product Bulletin,《Cronate C》,Croda chemicals Ltd.,1988
〔33〕 Feighner,G.C.:Alkylarylsulfonates,In Anionic Surfactants,Part I,ed by Linfield,W. M.,Marcel Dekker,Inc.,1976,pp.253 314
〔34〕 Product Information,AAS"S"Series,File No.7202,7208,7214,7218,Rütgers－Nease,1991
〔35〕 Technical Product Data,Nanse 1856,Unisan TS6053,Albright & Wilson Asia PTE Ltd.,1989
〔36〕 郑富源:《一种生态好而经济的表面活性剂——仲烷基磺酸盐》,见《表面活性剂工业》,1986(1),14～18页。
〔37〕 Schoeberg,T.:Sulfosuccinate Surfactants－Mildness and Low Cost Have Spurred Growth in Body,Hair,and Skin Cleansers,Cosmetics & Toiletries,Vol.104, No.11,105～114,(1989)
〔38〕 陆玉如:《磺基琥珀酸单酯的研究及应用》,见《日用化学工业》,1992(3),6～9页。
〔39〕 汪茂先:《磺基琥珀酸脂肪醇聚氧乙烯醚单酯二钠盐的合成及其性质》,见《日用化学工业》,1992(2),32～36页。
〔40〕 Milwidsky,B.,伍伟青译:《磺基琥珀酸盐》,见《日用化学工业译丛》,1988(3),21～24页。
〔41〕 Technical Bulletin,285F《Monawet sno－35》,263d《Monamate LNT－40》,275《MonamateCPA－10》,256b《Monamate LA－100》,Mona Industries,Inc.,1989
〔42〕 Technical Bulletin,284《Monamates》,272a《Monamate OPA－30》,223《Monamate MO－85P》,Mona Industries,Inc.,1985
〔43〕 US Patent 4,717,498
〔44〕 Schoenberg,T.G:Formulating Wheat Germ Surfactants,Soap Cosmetics Chemical Specialties,Vol.61,No.8.37(1985)
〔45〕 IZUMI Yamane and Osamu Okumura,Surfactants;AOS,In Alpha Olefins Applications Handbook,edited by Lappin,G.R and Sauer,J.D,Marcel Dekker,Inc.,New York and Basel,1989,pp.201～239
〔46〕 Trivedi,S.N.:《新一代表面活性剂——α－烯基磺酸盐的制备、应用与安全性》,见《92国际表面活性剂和洗涤剂研讨会论文集》,184～192页,1992。
〔47〕 Smith,N.R.:Alpha－sulfo Methyl Esters－A New Alternative,Soap Cosmetics Chemical Specialties,Vol.65,No.4,48～57、130～136(1989)
〔48〕 Mao,M.H.and Murch,B.P.:《甲酯磺酸盐作洗涤剂的估价》,见《92国际表面活性剂和洗涤剂研讨会论文集》,198～209页,1992。
〔49〕 无锡轻工业学院,南通油脂厂:《α－磺基脂肪酸酯盐的应用》,见《表面活性剂工业》,1986(4),

49～52页。
〔50〕 Product Information,Naxonate Hydrotropes,Their Properties and Uses,Ruetgers-Nease Chemical Co., Inc., 1990
〔51〕 Product technical information,Empicol Series、Unisan Series、Nansa Series,Albright & Wilson Asia PTE Ltd.,1989
〔52〕 Barker,G:Surfactans in Shampoos,In Surfactants in Cosmetics (Rieger,M.M.ed.),Maral Dekker,Inc.,New York and Basel,1985,pp.251～291
〔53〕 Fine and Functional Chemicals Product Bulletin,Fatty Amine.Akzo Chemicals Inc.,1990
〔54〕 Technical Bulletin,280E,Monazolines,Mona Industries,Inc.,April,1985
〔55〕 王一尘编译:《阳离子表面活性剂的合成》,第1版,45～118页,北京,轻工业出版社,1988年。
〔56〕 冯望烟等:《阳离子表面活性剂——双十八烷基二甲基氯化铵国内外生产与应用概况》,见《表面活性剂工业》,1989(4),6～11页。
〔57〕 孙克全译:《阳离子表面活性剂的制造及其在化妆品上的应用》,见《表面活性剂工业》,1986(4),37～39页。
〔58〕 申云飞:《烷基三甲基氯化铵的合成与应用》,见《表面活性剂工业》,1990(4),26～32页。
〔59〕 Wisniewski,M,赵章楣译:《4-烷基苯基三甲基卤化铵》,见《日用化学工业译丛》,1988(2),1～4页。
〔60〕 Schoenberg,T,张方福译:《麦芽表面活性剂》,见《表面活性剂工业》,1987(3),22～25页。
〔61〕 Michael and Irene Ash(ed.):Encyclopedia of Industrial Chemical Additives,Vol,I. Chemical Publishing Co.,New York,N.Y.,1984,pp. 32～66,pp.104～144,pp.255～298
〔62〕 Technical Bulletin,No.902a,Monaquat ISIES,Mona Industries,Inc.,June,1985
〔63〕 Caring for Fabrics,Empigen FR Series,Albright & Wilson,1990,pp.3～5
〔64〕 王萍等:《新型阳离子表面活性剂——迪恩普(DNP)系列产品的性能研究》,见《表面活性剂工业》,1992(2),27～30页。
〔65〕 Technical Bulletin,Volpo.Croda Chemicals Ltd.,June,1986
〔66〕 Product Data sheet,GENApol Series,American Hoechst,Nov,1980
〔67〕 Products for Cosmetic and Toiletries,Lipo Chemicals,Inc.,1990
〔68〕 Product Bulletin,Empilan NP6、NP8、NP10、NP30、NP40,Ethoxylates Manufacturing PTE Ltd.,1989
〔69〕 Michael and Irene Ash(Compiled):Encyclopedia of Industrial Chemical Additives,Vol.I, Chemical Pulishing Co.,Inc.,New York,N.Y.,1984,pp.161～170
〔70〕 Technical Bulletin 240G,Monamines & Monaamids,Mona Industries,Inc.,Dec.1989
〔71〕 Technical Bulletin,crodet,Croda Chemicals Ltd.,1989
〔72〕 Michael and Irene Ash(Compiled):Encyclopedia of Industrial Chemical Additives,Vol.Ⅲ,Chemical Pulishing Co.,Ine.,New York,N.Y.,1985,pp.378～380
〔73〕 Technical Bulletin,Glycerox L,Croda Chemicals Ltd.,1989
〔74〕 Technical Bulletin,Etocas and Crodurets,Croda Chemicals Ltd.,1989
〔75〕 Technical Bulletin,Crovols,Croda Chemicals Ltd.,1989
〔76〕 Michael and Iren Ash(Compiled):Encyclopedia of Industrial Chemical Additives,Vol.Ⅲ,Chemical Pulishing Co.,Inc.,New York,N.Y.,1985,pp.18～19
〔77〕 Glycerol Monostearate Esters,Albright & Wilson,Detergents,Division,1985
〔78〕 Tego Cosmetics,TH,Goldschmidtag,1990
〔79〕 Rieger,M.M.:Glyceryl Stearate Chemistry and Use,Cosmetic & Toiletries,Vol.105,

No.11,51～57,(1990)
〔80〕张贵彬:《聚甘油及其脂肪酸酯》,见《表面活性剂工业》,1989(1),11～14页。
〔81〕Techincal Bulletin,Crills and Crillets,Croda Chemicals/Croda Surfactants Ltd.,February,1991
〔82〕王一尘编:《蔗糖酯的合成与应用》,第1版,北京,轻工业出版社,1988年。
〔83〕Desai,N.B.:Esters of sucrose and Glucose as Cosmetic Materials,Cosmetic & Toiletries,Vol.105,No.2,99～107(1990)
〔84〕Siracusa,P.A.,于珍祥译:《新型表面活性剂——烷基多苷》,见《日用化学工业译丛》,1992(6),10～15页。
〔85〕Balzer,D.,于珍祥译:《烷基多苷的理化性质及其应用》,见《日用化学工业译丛》,1992(5),4～9页。
〔86〕Matsumura, S.,于珍祥译:《正烷基葡糖苷、甘露糖苷和半乳糖苷的表面活性、生物降解性和抗菌性》,见《日用化学工业译丛》,1992(2),1～10页。
〔87〕佐佐木克己(日),金郁静译:《烷基糖苷在化妆品中的应用》,见《日用化学工业译丛》,1991(3),42～45页。
〔88〕Casimir,C.A.,周卯星译:《烷基糖苷和水苏糖脂肪酸多酯的合成及性质》,见《日用化学工业译丛》,1990(4),20～23页。
〔89〕Putnik,C.F.,伍伟青译:《烷基多苷》,见《日用化学工业译丛》,1987(3),9～13页。
〔90〕Urfer,A.D.et.al.,谢安君译:《满足洗涤剂工业需要的新表面活性剂——烷基多配糖物》,见《表面活性剂工业》,1988(2),25～27页。
〔91〕王洪鉴等:《烷基糖苷表面活性剂》,见《表面活性剂工业》,1990(2),4～10页。
〔92〕Methyl Glucoside Derivatives,Amerchol Corporation,1982
〔93〕Basic Materials for Cosmetics and Pharmaceuticals,Hoechst Aktiengese llschaft,January,1992
〔94〕李志译:《多功能系列表面活性剂》,见《日用化学工业译丛》,1992(2),4～8页。
〔95〕Zhen Huo Zhu and Rosen,M.J.,苏宜诜译:《一类新型表面活性剂——*N*－烷基－2－吡咯烷酮类的增效活性》,见《表面活性剂工业》,1990(2),24～27页。
〔96〕Technical Bulletine,No.950A,Amphoter CS,Mona Industries,Inc.,October,1982
〔97〕汪祖模,徐玉珮编:《两性表面活性剂》,北京,轻工业出版社,1990年。
〔98〕杨望生:《磷脂的界面和胶体性质及其生物学意义》,见《表面活性剂工业》,1991(1),1～6页。
〔99〕裴培,林涛:《茶皂系表面活性剂的性质及其在日化产品中的应用》,见《表面活性剂工业》,1988(1),30～34页。

第四章　水溶性聚合物

水溶性聚合物又称水溶性高分子或水溶性树脂，它们是一类亲水性的高分子材料，在水中能溶解或溶胀而成溶液或凝胶状的分散液，这类的溶液或分散液一般是粘性液体，统称粘液质(Mucilage)。水溶性聚合物的亲水性，来自其结构中的羧基、羟基、酰胺基、胺基、醚基等亲水性基团。这些基团不但使高分子具有亲水性，而且使它们具有许多重要的特性和功能，如增稠、加溶、分散、润滑、缔合和絮凝等功能。水溶性聚合物的聚合度可以控制，相对分子质量由几百至几万；其所含的亲水基团等活性基团的强弱和数量可以按要求加以控制和调节；通过接支、共聚和调合等方法还可生成具有特定功能的化合物，这样使水溶性聚合物具有多种多样的品种和各种特定的性能。水溶性聚合物已成为化妆品工业中的一类重要的功能性原料。

第一节　水溶性聚合物的性质、作用和分类[1~12]

水溶性聚合物可用作凝胶的流变性调节剂，香波的润滑剂、乳液、去头屑香波、调理香波和湿粉的悬浮剂，头发定型剂，颜料分散剂，防晒油和睫毛油的防水剂，护发和护肤制品的调理剂等，所有这些应用都与水溶性聚合物在溶液中的特性有关。下面主要分述聚合物分子在溶液的形态及其在界面上吸附的能力；对胶体分散体系的稳定作用；聚合物分子与表面活性剂分子的相互作用，在缔合增稠情况下，形成三维分子网格结构，赋予体系优良的流变性能，起着独特的乳化剂的作用。

一、聚合物分子在溶液的形态及其在界面上的吸附作用

溶液中聚合物分子的形状和大小不仅与本身的结构有关，还与溶剂的性质、溶液的浓度及温度等多种因素有关。

在稀溶液中，聚合物分子的分子间距离大，相互干扰小。虽然，聚合物分子与溶剂分子间仍然存在相互作用，但与浓溶液中聚合物的分子相比较，它们还是处于较自由的状态。在最简化的情况下，在稀溶液中假定分子以单个状态分散，一个单个的聚合物分子链上有许多C－C单键，每个σ单键都能进行内旋转，绕着σ键可以出现各种空间结构(又称构象)。一个聚合物分子可以有许多构象，这些构象迅速地变化着，其中使聚合物分子链呈直线状态的构象是极少的，最常出现的是卷曲状的构象。简化模型为无规则行走模型，如图1－4－1所示。

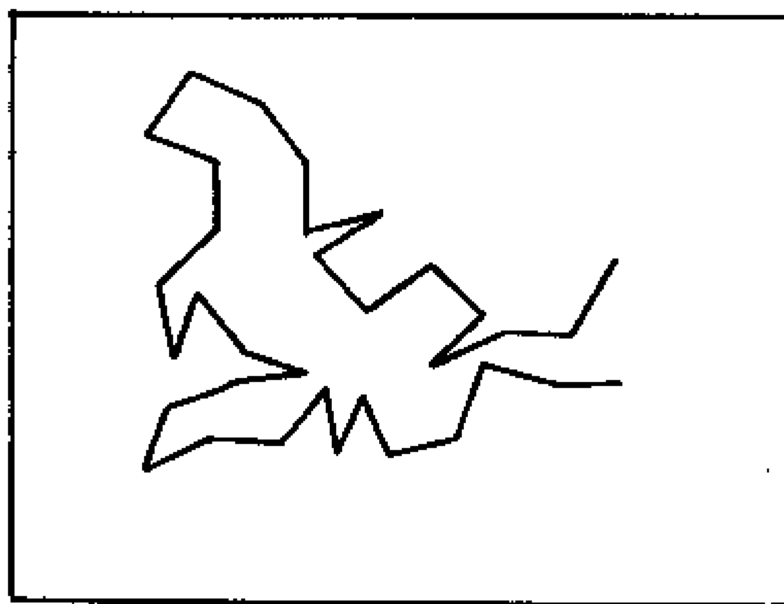


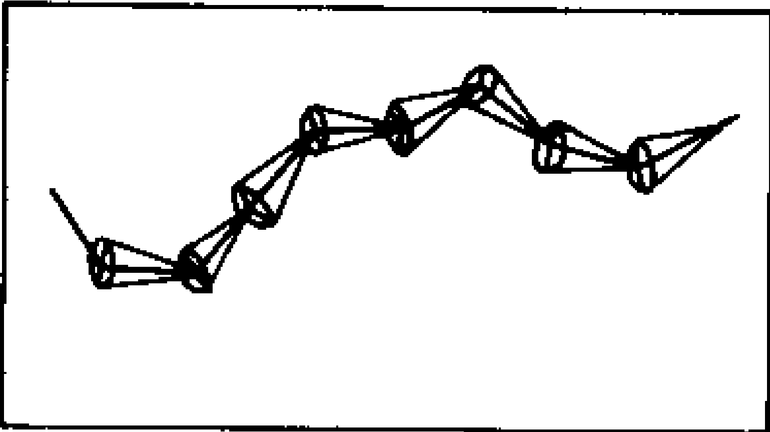
图 1－4－1　高分子链的无规则行走模型

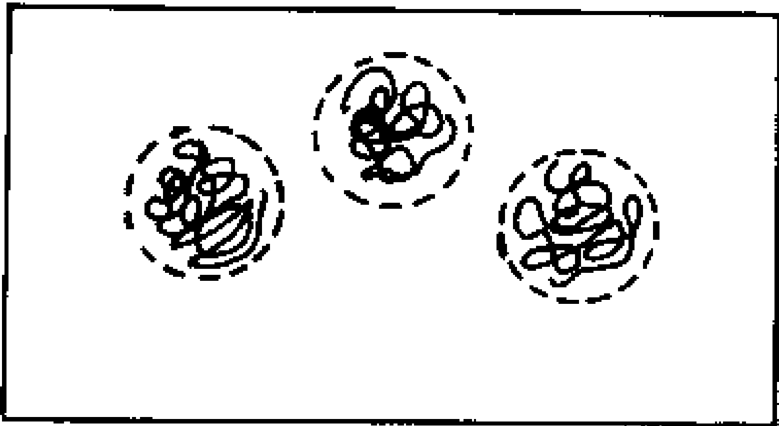
实际上高分子内每个C－C键和C－H键之间都有一个固定的键角和双面角(dihedral angles)。每个键有一定的体积，无规则行走的路径中，没有任何两个键能占有空间中相同的位置，这样就产生占有空间体积的效应，使分子链实际上形成膨胀的构象，而不是只有线度的链状的构象(图1－4－2)。

聚合物溶液的溶剂化过程中，溶剂分子与聚合物分子之间的作用使聚合物分子溶胀；聚合物分子本身的内聚力则使聚合物分子力图恢复最小几何构象——卷曲状态，即能量最低状态。在一定条件下，这两种力达到平衡，溶液中的聚合物分子链象处在完全不受力作用情况一样，溶液的行为符合理想溶液状态。可以通过调节溶剂、温度等条件来实现两种力达到平衡的状态。

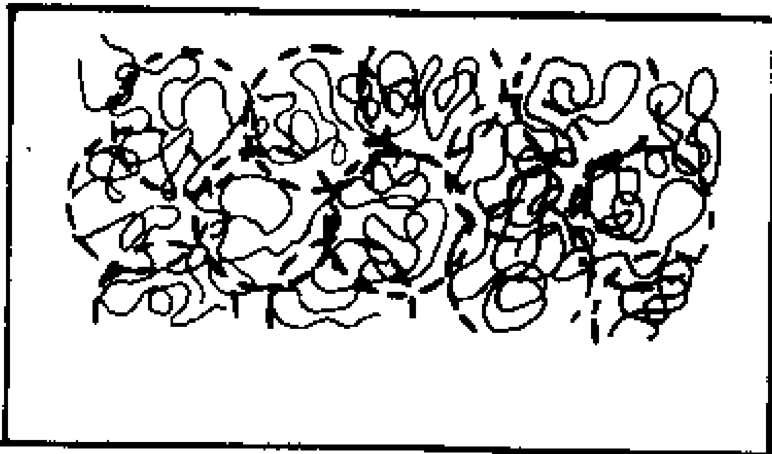
调节溶剂成分，使聚合物分子链处于不受力的状态，配制的溶剂称θ溶剂("theta" solvent)。θ溶剂常采用向良溶剂(使聚合物分子溶胀的溶剂)中加入不良溶剂的方法(使聚合物分子卷曲的溶剂)来制得。调节温度同样也能使溶液中聚合物分子链处于不受力的状态，升高温度分子热运动加剧分子链呈伸展趋势；降低温度则使分子链呈卷曲状态。与θ溶液相适应的温度称为θ温度(Flory温度)。

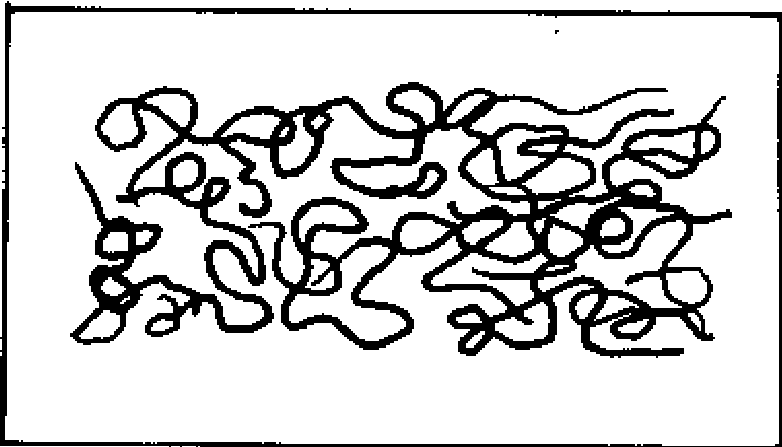
在θ温度、θ溶剂条件下，溶液中聚合物分子链呈"无干扰"状态。可应用数学上无规行走模型推算，附加键角和占有空间体积的修正，推算出的线型聚合物分子的外形是一个椭球形的线团，谓之无规线团，如图1－4－3所示。


图 1－4－2　固定的键角和双面角使分子链膨胀


图 1－4－3　在稀溶液中孤立的聚合物分子

聚合物的浓度逐渐增大，当到达某一浓度时，聚合物分子的链开始相互重叠(图1－4－4)；在浓的聚合物溶液中，聚合物分子的链互相渗透，溶液开始具有与聚合体的熔体相近的流变性质(图1－4－5)。


图 1－4－4　在中等浓度范围聚合物分子的相互重叠


图 1－4－5　在浓溶液中聚合物分子完全相互渗透

一般情况下，一个大分子被吸附在一个界面上时，不是分子中的每个单体单元都直接吸附在界面上(图1－4－6)。每个大分子中只有一些片段直接吸附在界面上，象一节节列车一样地排列在界面上，而分子的其余部分呈一些套环和尾巴状伸向溶液。聚合物分子在界面上的吸附与小分子不同;聚合物分子与界面之间是多点连结，当溶液被稀释时，解吸很困难，几乎是不可逆的，即使给予很长的平衡时间，高聚物分子仍将留在界面上。不同相对分子质量的同一种高聚物的解吸程度不同，这可被利用来吸附分离不同相对分子质量的部分。由于高聚物分子链太长以至不能进入多孔物质的一些孔内，所以，高聚物分子可能不会被吸附在多孔物质的全部可利用的表面上。聚合物在界面上的吸附速度很慢，多层吸附情况也罕见。

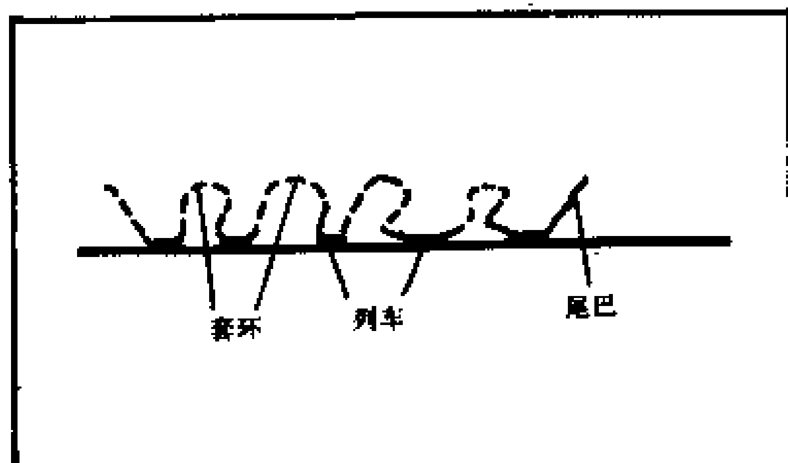


图 1－4－6 聚合物的分子呈列车、套环和尾巴状吸附在界面上

很据典型的聚合物吸附等温线分析，一些影响聚合物吸附的重要因素有：聚合物链长和链中每个统计单元的长度;链的柔软性;聚合物的浓度;聚合物－溶剂和聚合物－表面相互作用。

二、水溶性聚合物对分散体系的稳定作用——位阻稳定作用

溶解的聚合物分子倾向子吸附在界面上，在乳液中，如果液滴(或固体微粒)完全被吸附的聚合物分子所覆盖，由于被吸附的聚合物分子对相互接近的液滴之间作用力的影响，乳液稳定性增大，液滴不易絮凝。当液滴相互接近时，有两种极端情况：

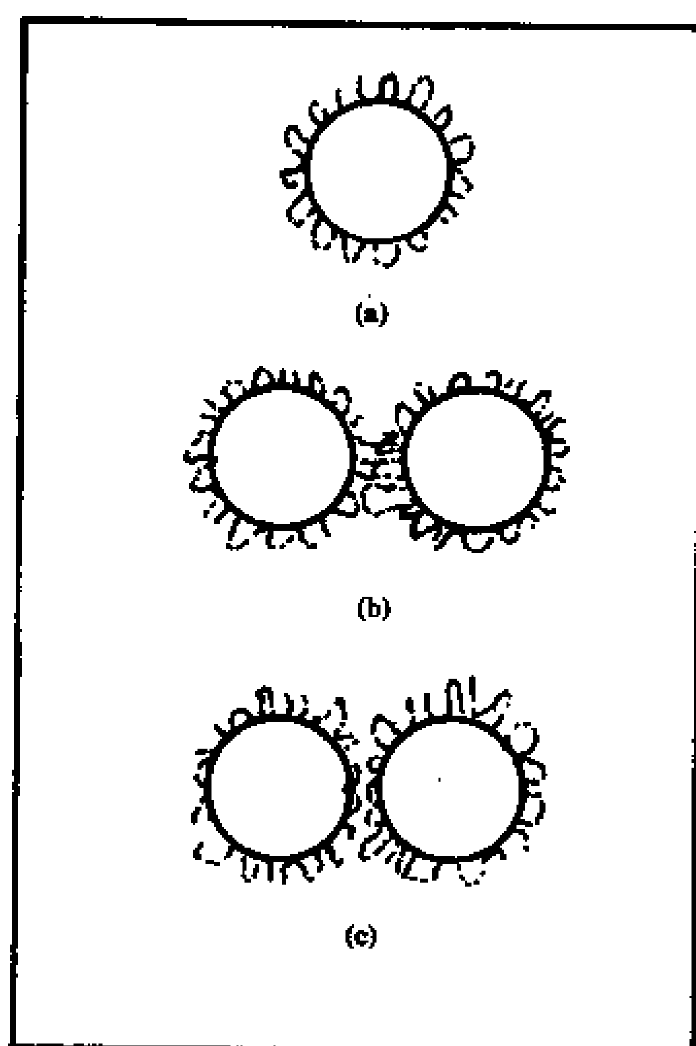


图 1－4－7 位阻稳定作用

①相邻液滴聚合物分子的片段能相互重叠或相互混合，如果相互混合在热力学上是不利的，片段将会被压缩。当聚合物的片段相互重叠和混合时，液滴之间聚合物的浓度增加。由于液滴之间局部浓度增加，渗透压差引起溶剂流入，液流可将液滴推开。如果液流推力超过液滴(或微粒)的范德华力时，液滴就被推开，不会产生絮凝。

②当相邻的液滴(或微粒)相互接近，但又不相互混合时，液滴表面聚合物分子层被压缩。这样使得聚合物分子采取皱缩构型。被吸附聚合物分子构型的改变导致其构型熵的损失，从面引起体系自由能的增加。因此，从热力学的观点考虑，皱缩的构型是不利的。最终聚合物分子链中

的套环和尾巴部分就会从界面上伸展出来，以防止液滴(或微粒)进一步接近而引起的絮凝和凝聚(见图1－4－7)。

实际上，在大多数情况下，以上两种位阻稳定作用的机理都在同时起作用，至于哪一种机理占主导地位，取决于液滴接近的程度。所有引起位阻稳定作用的液滴间的相互作用都会引起液滴之间的排斥作用。从其势能曲线中可得到各种开始相互作用的距离，其开始相互作用的距离为$(100\sim170)\times10^{-10}$m。

产生位阻稳定作用有如下要求：

(1)当液滴相互接近时，吸附力弱的分子会解吸，所以聚合物分子必须牢固地吸附在界面上。

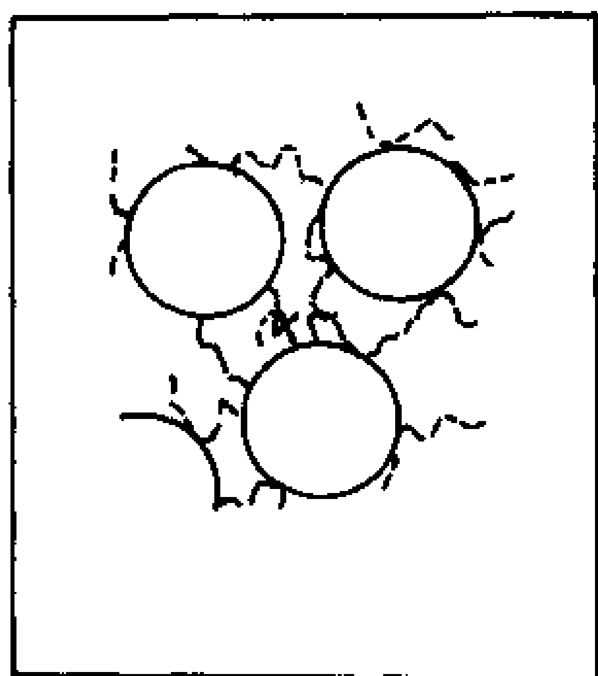


图 1－4－8　桥式絮凝示意图

(2) 如果聚合物分子没有完全覆盖着全部的界面，同一聚合物分子能吸着在两个或两个以上的液滴上，可能发生桥式絮凝作用(图1－4－8)，相对分子质量高的线性分子经常发生桥式絮凝作用，所以聚合物分子在界面上覆盖率必须很高(图1－4－8)。

(3) 聚合物分子伸展的片段必须可溶于连续相，因为聚合物分子在不良溶剂中会皱缩在界面上，位阻稳定作用会失效。

聚合物分子能牢固地吸附在界面上，主要是因为聚合物分子和界面之间存在着分子的相互作用，其中包括偶极子相互作用、氢键、库仑力和疏水性相互作用(Hyclrophobic　interaction)。偶极子的相互作用是不够强的，不足以阻止在液滴接近时，聚合物分子解吸；氢键相互作用在非水介质中最能发挥作用，一般，在二氧化硅表面上的吸附是氢键的作用；如果聚合物分子和表面带有相反的电荷，库仑力则很强，能使聚合物分子牢固地吸附在界面上。聚合物分子吸附在粘土和颜料上，就是库仑力起主要作用；疏水性相互作用，对于聚合物分子吸附在乳液表面和疏水微粒在水介质的分散起着重要的作用。

当聚合物分子通过库仑力吸附在带电粒子表面时，如果分子链直接吸附在表面上的片段(图1－4－6中“列车”部分)带有与粒子表面相反的电荷，聚合物分子链的吸附是最有效的。然而，如果聚合物分子链的电荷密度很高，又带有与粒子表面相反的电荷，整个聚合物分子链都呈“列车”状，完全吸附在表面上，不形成如图1－4－6中所示的“套环”和“尾巴”，在这样的情况下，位阻稳定作用就不可能奏效。另一方面，如果聚合物分子和微粒带有相同符号的电荷，就不会发生库仑吸附。图1－4－9示出在液体介质中粒子周围双电层的结构。

当把固体微粒浸入液体，特别是浸入水中，大多数固体都会带电。粘土和云母等矿物，由于Al^{3+}取代了硅氧四面体中的Si^{4+}或Mg^{2+}取代了取代晶格中八面体层中的Al^{3+}，使

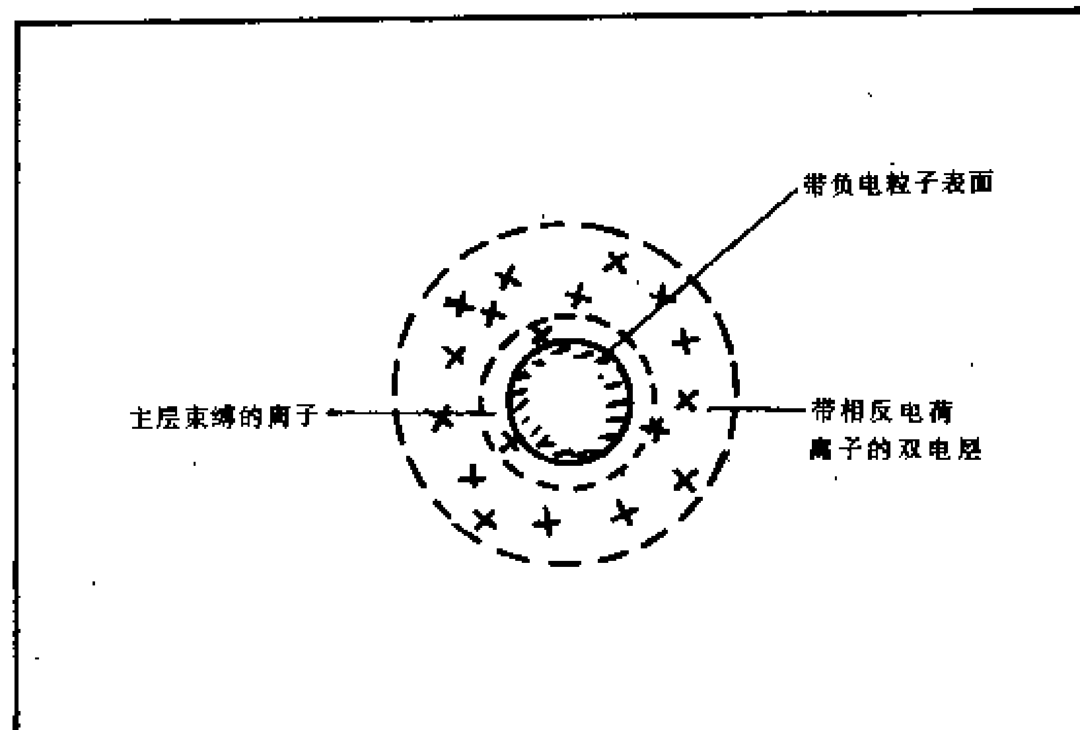


图 1-4-9　在液体介质中粒子周围的双电层

固体带电。盐型的矿物，如$BaSO_4$、CaF_2或Ag_2S，由于晶格表面某一种离子较易溶解，引起表面带电。对于象TiO_2的矿物氧化物，氢离子和羟离子对决定其表面电荷起着重要的作用，在低pH值时，氢离子的吸附使固体表面带正电荷;相反，羟离子吸附使固体表面带负电荷。在中等pH值范围，固体表面不带电荷，这时的pH值称为零电荷点(point－of－zero－charge，简称PZC)或零表面电荷点。如果H^+和OH^-是唯一决定其表面电荷的离子，pH值低于PZC时，表面带正电荷;pH值高于PZC时，表面带负电。二氧化钛PZC为pH5.5，氧化铝PZC为pH8～9，二氧化硅PZC为pH2～3。零电荷点的pH值是体系的特性，在考虑含有氧化物颜料的配方时，被分散固体的PZC和配方中聚合物分子带电性质是十分重要的。包膜可改变表面的PZC。很多颜料是经过包膜的。

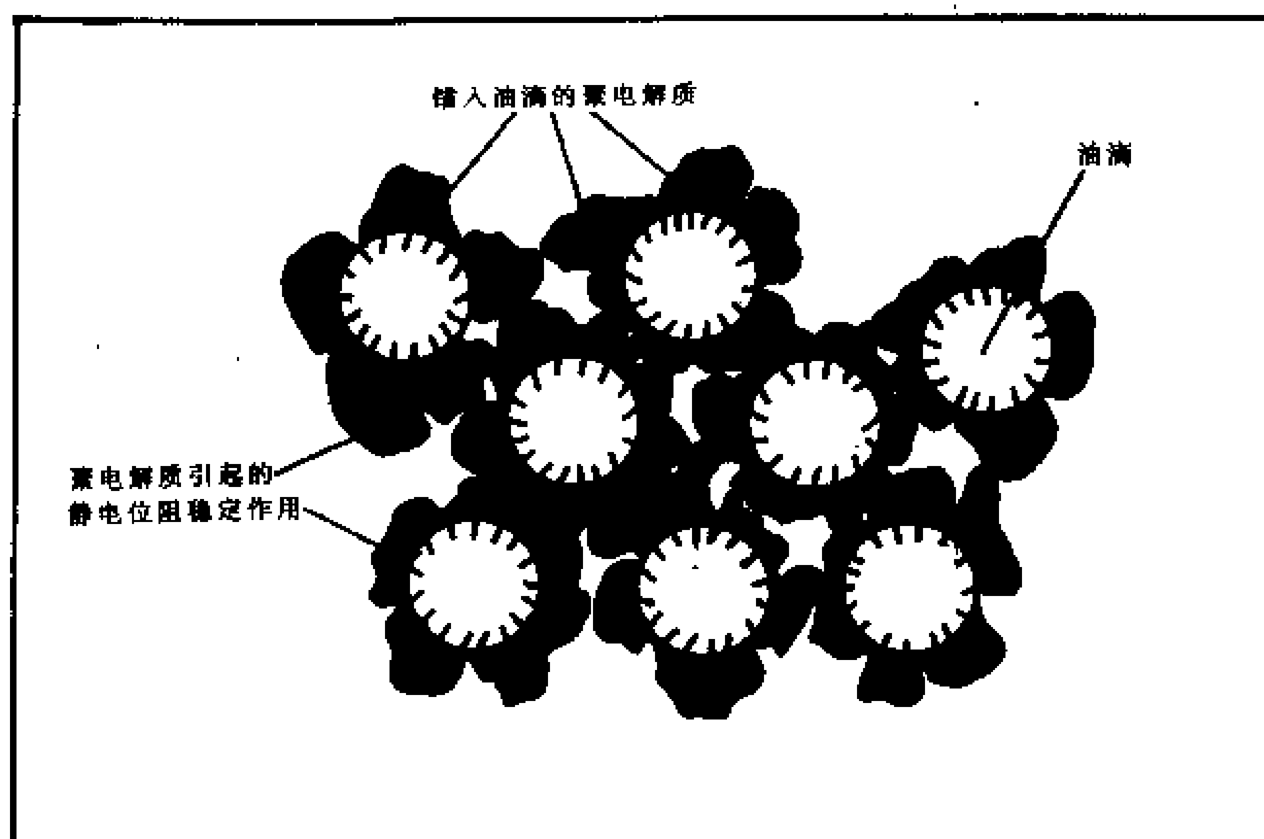


图 1-4-10　疏水性改性的聚丙烯酸稳定乳液示意图

如果将水溶性高聚物进行疏水性改性，如丙烯酸/C_{10}～C_{30}烷基丙烯酸酯共聚物，将疏水性改性的共聚物加进O/W体系中，水的结构会将聚合物分子中疏水部分驱入O/W界面，而亲水部分仍然留在水相。疏水基象一个有力的“锚”，吸附在界面上，因而疏水性改性的聚电解质可能成为乳液的静电位阻稳定剂(Electrosteric stabilizers)(图1－4－10)。

这类的乳液能在室温下很容易形成，即使所含的油滴大至50～100μm，也可稳定数年。由于溶液中聚合物分子内的静电排斥，聚电解质分子完全伸张. 当盐加入这样的体系，以屏蔽其分子内的电荷，使聚合物分子皱缩(图1－4－8)，引起油滴的凝聚。

三、水溶性聚合物与表面活性剂的相互作用

在实际应用中，表面活性剂往往和一些水溶性聚合物一起复配使用。例如，在洗涤剂配方中，常加入一些羧甲基纤维素，作为洗涤过程的分散剂和抗沉积剂；在乳液中往往使用水溶性聚合物和表面活性剂一起作为乳化剂和增稠剂。总之，对水溶性聚合物与表面活性剂之间的相互作用的研究具有重要的理论意义和实际意义。

水溶性聚合物与表面活性剂之间的作用一般可以分为三种：色散力相互作用、静电库仑力的作用和疏水作用。在水溶液中，水与水分子和水与碳氢链之间的色散力相互作用大小差别不大，在相同的数量级内。由于水这种溶剂具有特殊的液体结构而引起的碳氢链之间的疏水作用则较强。因此，对于一般非电解质的中性水溶性聚合物，与表面活性剂的相互作用主要是碳氢链间的疏水结合。大量研究工作表明，聚合物的疏水性越强，则越容易与表面活性剂相互作用而成“复合物”，即疏水作用是水溶性聚合物与表面活性剂的主要相互作用。

对于表面活性剂与水溶性高分子的混合溶液，其表面张力曲线与纯表面活性剂的表面张力曲线不同，在曲线上出现两个转折点。图1－4－11表明聚乙烯吡咯烷酮(PVP)对十二烷基硫酸钠溶液表面张力的影响。曲线(1)为纯十二烷基硫酸钠溶液的表面张力曲线，只有一个转折点。曲线(2)、(3)、(4)为添加不同浓度PVP后的表面张力曲线，有二个转折点，在第一转折点时，聚合物分子开始明显地吸附表面活性剂，溶液中表面活性剂的活度与无聚合物分子存在时相比显著地降低，于是，溶液表面吸附随浓度增加而增加的量不多，表面张力下降率变小；至吸附达到饱和时，未被吸附的表面活性剂浓度亦达到胶团形成所需

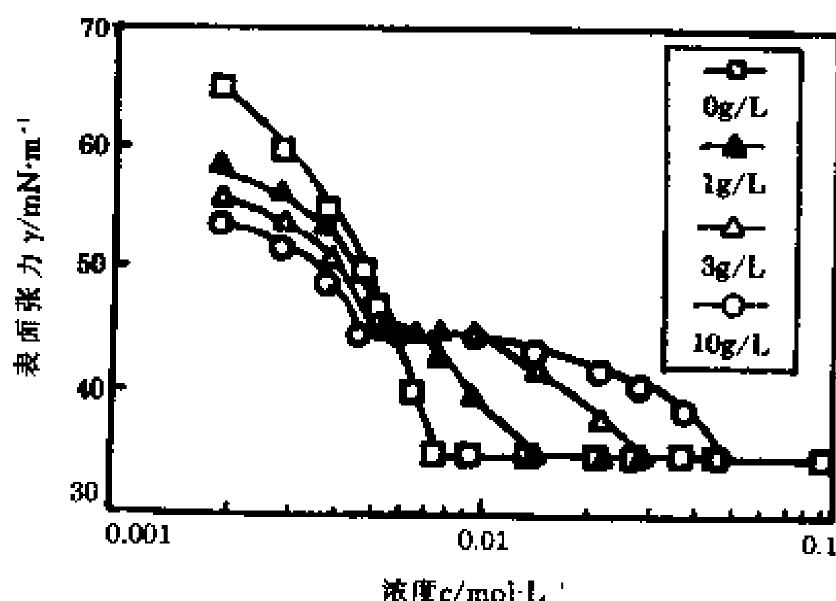


图 1－4－11　在PVC存在时十二烷基硫酸钠的表面张力－浓度关系曲线

浓度(第二个转折点)，此后，即不断地形成胶团，溶液表面张力不再发生明显变化。

影响表面活性剂与非离子水溶性聚合物形成"复合物"的因素很复杂，其中包括：聚合物的相对分子质量和疏水作用，表面活性剂烷基部分的链长、盐效应、聚电解质与带相反电荷的离子表面活性剂的作用。

四、与产物配方相关的水溶性聚合物的性质

1. 粘度和流变性质

当聚电解质溶于离子强度较低的水溶液时，由于分子内带电基团之间的排斥，引起聚合物离子膨胀，形成伸张的构型，从而使溶液的粘度增加(图1－4－12)。

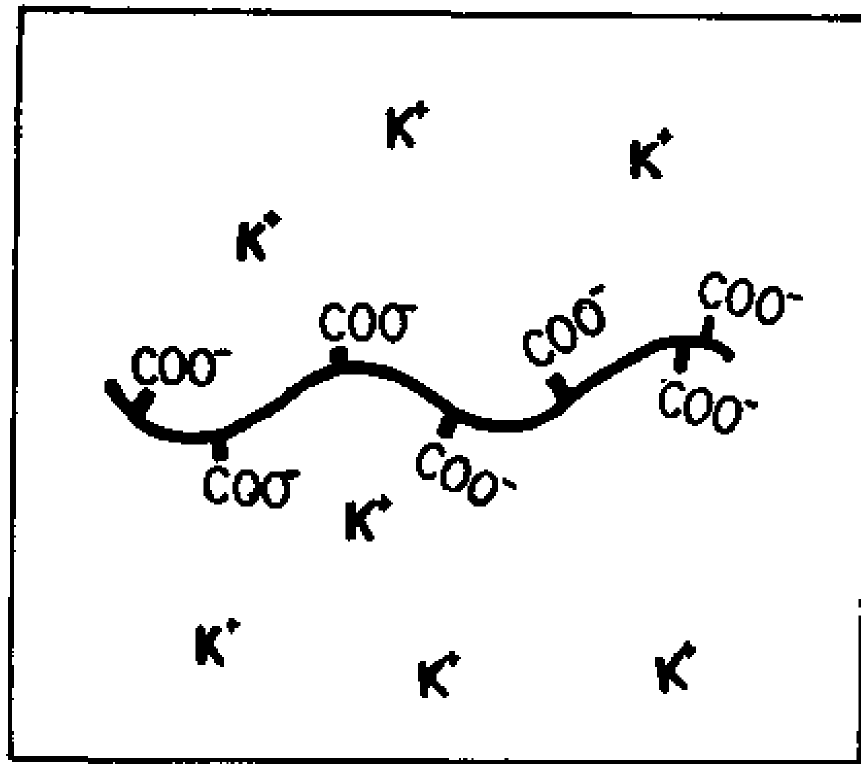


图 1－4－12 溶于水聚丙烯酸钾盐伸张构型示意图

如果非离子聚合物与离子表面活性剂结合，表面活性剂使聚合物带电，形成复合物具有聚电解质的性质，由于其膨胀的构型，使溶液的粘度明显地增加。在十二烷基硫酸钠和阳离子羟乙基纤维素的体系中，表面活性剂的浓度接近其络合物沉淀的浓度时，有时，会有一定程度的凝胶化，使粘度增大很多。这类复合物在高剪切速度不会变稀，当剪切速度100r/s^{-1}时，体系由凝胶状粘液变稀，成为溶液。

聚合物溶液的流动与变形行为，即其流变性质。物质的流变性质非常实用，许多过程的成败往往和材料是否具有适宜的流变性质密切相关。分散系的化妆品既具有粘性又具有弹性，流变学的特性很复杂。物体流变学特性由物体的内部构造所决定，合适的流变性改进剂和增稠剂对分散体系的流变性影响很大。水溶性聚合物的水溶液除了个别情况外，几乎都显示假塑性流动。为了改变液态化妆品的粘度和流变性质，在乳液、化妆水、洗发剂中使用各种水溶性聚合物。例如，为了减少O/W型乳剂的油腻感，调整油相比例，添加水溶性聚合物，使之具有适当的粘度、不油腻、触变性良好的乳液。

2. 加溶作用

一般疏水性的物质，如染料、碳氢化合物和酯类，只有在表面活性剂浓度在其临界胶束浓度(CMC)值以上时，方可被加溶，但在聚合物－表面活性剂的络合物形成时，这类物

质的加溶作用在浓度低于CMC值的情况下已开始发生，也存在一个络合物形成最低的表面活性剂浓度，在这个浓度以上，发生加溶作用。阳离子羟乙基纤维素－十二烷基硫酸钠体系中，这种加溶作用尤其明显，这类络合物在很低表面活性剂浓度时就会形成。

添加表面活性剂也能使聚合物加溶。十二烷基硫酸钠能使部分水解的聚醋酸乙烯酯溶解，过量阴离子表面活性剂可使阳离子聚合物和阴离子表面活性剂生成的沉淀络合物重新溶解。

3. 浊点升高作用

水溶性聚合物的亲水性，来自分子中存在亲水性的极性基团，如羟基、酰胺基、羧基、胺基和醚基等，在水溶液中，这些基团会发生水合作用。对于这类聚合物的溶液，随着温度上升，这些基团的水合程度减少，直至在聚合物中内聚的疏水作用超过水合作用，聚合物从溶液析出。开始发生聚合物析出的温度称为“浊点”。离子表面活性剂的络合作用，使分子中的疏水片段半胶束化，和带有电荷，分子这部分发生水合，引起聚合物分子皱缩的内聚的疏水作用被克服，导至浊点升高。例如，十二烷基硫酸钠会使甲基纤维素的浊点明显升高。提高化妆品，特别是透明制品的浊点，是有很重要的实际意义的。

4. 增泡和稳泡作用

一此水溶性聚合物，如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、羧甲基纤维素和改性淀粉等具有独特的表面凝胶化作用，这种作用在很稀的溶液中也能表现出来，强化气泡膜，延长气泡寿命，产生致密和稳定的气泡。这对于提高摩丝类、香波和牙膏等产品的质量有很大的作用。此外，对产品外观的光泽、分散体系的稳定性和防止污垢再沉积都有作用。

5. 成膜作用

由于水溶性聚合物的溶液中的水分挥发，聚合物分子相互卷缠，分子间产生相互作用，从而，形成了网状结构，不同化合物生成性质不同的皮膜。发类化妆品如定型摩丝、发胶、啫喱水等产品，是利用水溶性聚合物的溶液的水或醇挥发以后，在头发表面形成均匀的皮膜，使头发定型；水溶性聚合物制成的面膜，逐渐干燥后，给皮肤带来了适度的刺激和紧张状态，从而促使皮肤血液循环，溶解和吸附皮孔及皮肤表面上的污物，当剥离时，能同时除去污物，起着清洁皮肤的作用；在护肤化妆品中，如膏霜、乳液和防晒剂等，利用水溶性聚合物可生成润滑、不油腻或防水膜性质的物质来改良其性能。

6. 润滑和保湿作用

聚氧化乙烯可以降低流体的湍流摩擦阻力，当浓度为30mg/kg时，降阻率可达67%。相对分子质量200000～300000的聚氧化乙烯可用作化妆品的润滑剂，如用于剃须制品和牙膏等，其用量少，效率高。

相对分子质量低的聚乙二醇有能从大气中吸收并保存水分的能力，可用作膏霜、乳液和牙膏的保湿剂。各种级别的聚乙二醇的相对吸湿性或保湿能力随相对分子质量的增大而迅速地下降。

7. 粘合作用

固体块状和锭状的化妆品，一般，含有粉末，制成这类产品需要使这些粉末相互粘合，通常，加少量油脂类和表面活性剂，同时，使用一些水溶性聚合物，如CMC、PVA和PVP等作粘合剂，使产品成型并具有适当的粘合强度。这也是水溶性聚合物在化妆品方

面重要的应用。

五、用于化妆品的水溶性聚合物应具备的条件

化妆品是以涂抹、喷洒或其他类似的方法，施于人体表面(表皮、毛发、指甲和口唇等)，为清洁、美化人类的身体，保持皮肤和毛发的健美。在化妆品工业中，和其他化妆品原料一样，对所应用的水溶性聚合物有较严格的要求，它必须具备以下的条件。

1. 无毒安全

用于化妆品的水溶性聚合物经过毒理学的检验，证实是无毒安全，才可在市面上出售。其中包括急性经口毒性(LD_{50})、亚急性经口毒性和慢性经口毒性;急性皮肤毒性、首先皮肤刺激性和人类皮肤试验;眼睛刺激性、急性呼吸道吸入毒性和对水生生物的影响。此外，从更长远、安全的角度上考虑，还需了解其突变性和致癌作用。

一般认为天然水溶性聚合物，是比较安全的，但在加工过程中也会引进一些杂物。半合成或合成的水溶性聚合物残存的单体、溶剂或催化剂等不纯物，可能对皮肤带来刺激性，例如，树脂中含有残留苯，它被疑为能引起白血病的一种物质。

水溶性聚合物制剂，由于水分蒸发后能形成一层皮膜，尽管皮膜本身无生理活性，无刺激性，但由于皮膜干后收缩性强(特别是眼影膏类化妆品)，有时会对皮肤产生暂时的物理性的刺激作用。皮膜透气性差，会影响皮肤正常的新陈代谢作用，同时，混杂在皮膜上很少量的不纯物，较长时间与皮肤接触也会引起间接的皮肤刺激。一些聚合物在长期使用后，会在皮肤和毛发上积累，积累到一定程度时会引起一些毒性。此外，像唇膏和牙膏等直接与口腔粘膜相接触，对其原料的安全性要求更高。

2. 无味、无臭、质量稳定

化妆品用的水溶性高分子化合物，要求其尽可能的无色或浅色、无味、无臭。这样便于调色和调香。

大多数天然水溶性聚合物可赋予产品良好的触感，但由于原料产地的气候条件、培植方法和收获的季节不同，造成质量和成分的较大波动或在贮存过程中发生变质，有时，配制成的化妆品长时间放置后也要发生变化。这些都是由于其本身成分不匀和聚合物的特性造成的，细菌、酶等微生物，光、温度、湿度等外部环境也会加速变化的发生。因此，用于化妆品的水溶性聚合物，起码要求成分要恒定，放置长时间也稳定不变，要达到这个要求，天然水溶性聚合物是较困难的，而合成水溶性聚合物在这方面是比较好的。一般情况下，无论是天然或合成水溶性聚合物都要注意在贮存时防腐、防霉和防止氧化变质等问题。

3. 溶解性和匹配性要好

一般，水溶性聚合物用作增稠剂、流变性质改进剂和成膜剂等。产物大多数是含水体系，其水的溶解度、溶解的条件和溶液性质是很重要的。与一般无机盐不同，水溶性聚合物溶解时的条件(温度、搅拌速度和加料的方法等)对生成溶液的物理、化学性质有很大的影响。有些水溶性聚合物，只要加人水中，简单的搅拌，就能完全溶解，如配制PVP水－醇溶液;有些水溶性聚合物要润湿一夜，适当搅拌，便能逐渐溶解。不同水溶性聚合物在溶解时，切变应力对所制得溶液的物理、化学性质的影响不同。在讨论各类水溶性聚合物时都会加以说明。

水溶性聚合物在配方中常与其他制剂和不同的水溶性聚合物复配使用，一些水溶性聚合物之间是不能匹配的，混合时会产生沉淀。对盐的容忍度也是其匹配性的反映。这是水溶性聚合物在应用中很值得注意的问题。这将在各类水溶性聚合物的讨论中阐明。

六、水溶性聚合物的分类

水溶性聚合物可以按不同的方法分类，比较常见的实用的分类方法是结合原料来源和聚合物的结构类别进行分类。根据该原则，水溶性聚合物可分为四大类：有机天然聚合物、有机半合成类聚合物、有机合成类聚合物和无机水溶性聚合物(表1－4－1)[2,4,5]

有机天然聚合物以植物或动物为原料，通过物理过程或物理化学方法提取而得。这类产物常见的有胶原(蛋白)类(如明胶、水解胶原、角蛋白、弹性蛋白、植物蛋白、网状硬蛋白和季铵化蛋白等)和聚多糖类聚合物(如阿拉伯胶、琼脂、角叉菜胶、果胶、瓜耳胶和海藻酸盐等)。胶原(蛋白)类的聚合物是由哺乳动物的皮制得的胶原和植物蛋白经过水解、分离纯化制成的；聚多糖类聚合物是由植物渗出液、种子、海藻和树木精制提炼而得的。这些都是天然化合物，人类使用这类化合物已有上千年的历史，尽管合成聚合物迅速发展，并且，不断地取代各类天然聚合物，但由于天然聚合物价格低，产品毒性小，原料取自于可以再生的动物和植物，因此，在目前石油紧缺的条件下，天然聚合物仍很有吸引力而被广泛地应用。

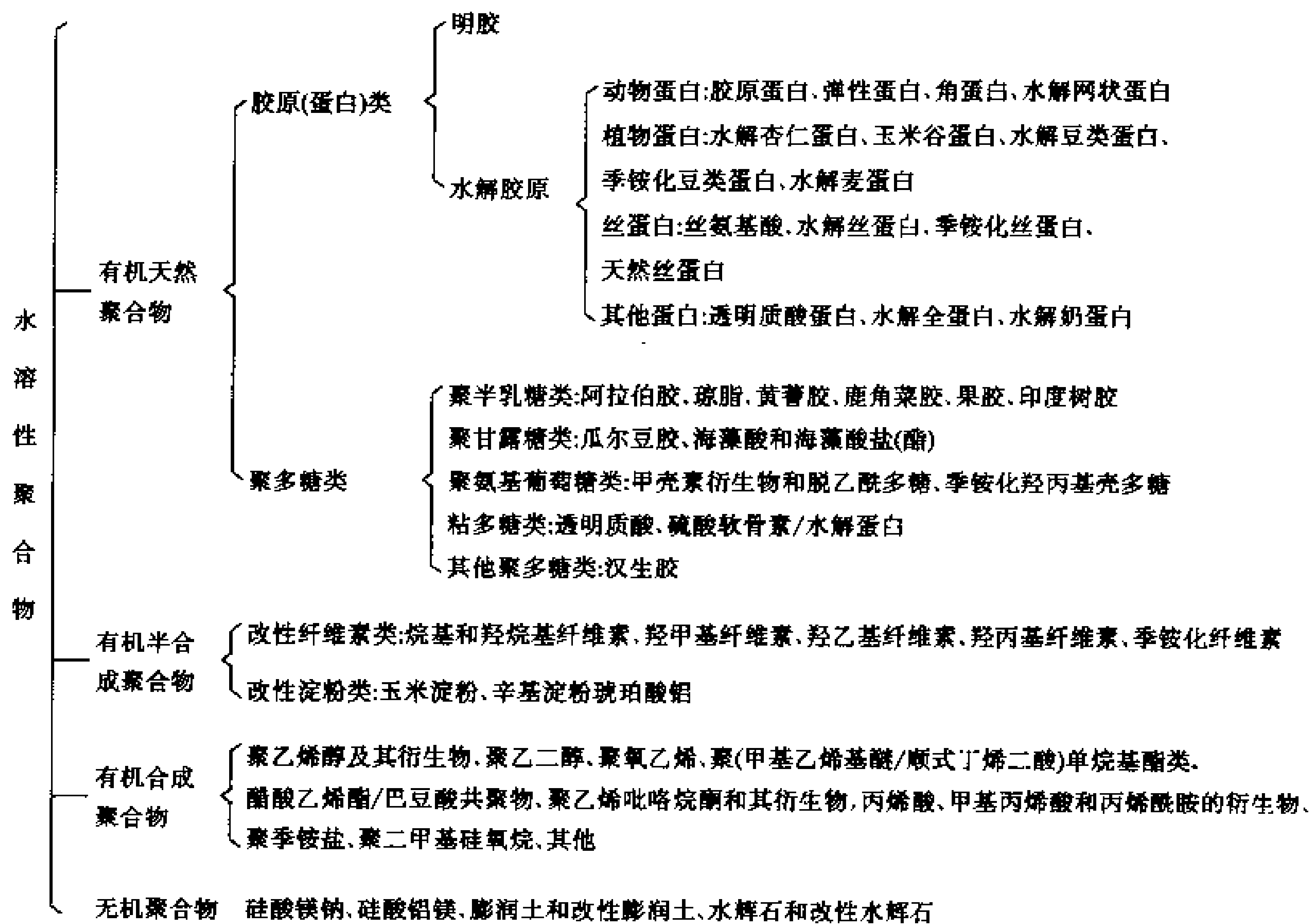
有机半合成水溶性聚合物是由天然物质经化学改性而得的，主要有两大类：改性纤维素类和改性淀粉类。常见的品种有：甲基纤维素、乙基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素和阳离子纤维素；玉米淀粉、辛基淀粉琥珀酸铝等改性淀粉。这类半天然化合物兼有天然化合物和合成化合物的优点，产量很大，具有广泛的应用市场。近年来，国外这类产品已开发得较成熟，发展速度也已大大地减慢，但由于我国天然资源丰富，各类工业产品对它的需求量增加，故这类产品发展速度却很快。

有机合成类水溶性聚合物只有几十年的历史，但都已经具有相当大的生产规模，无论在国内还是国外，都属发展最快的品种，它的品种和数量都远远超过天然和半合成物。这类聚合物具有高效性，可提供多种性能和功能，其生物耗氧量低，这在污水处理方面特别有利，而且，质量和价格方面的变通性也较大，生产的稳定性也较好。化妆品中使用的合成类水溶性聚合物有：聚醋酸乙烯酯、聚甲基乙烯基醚、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚氧乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酸和聚丙烯酰胺等。还有它们的二元和三元共聚物。

无机水溶性聚合物包括天然和合成聚合物，这类化合物实质上是一类无机胶体，在水中能形成胶态悬浮液。其主要用作增稠剂，悬浮剂、胶凝剂和乳液稳定剂等。品种主要包括膨润土和改性膨润土、水辉石和改性水辉石、硅酸铝镁和硅酸镁钠等。

本章主要讨论目前国内外市场出售的上述四类水溶性聚合物的性质及其在化妆品中的应用。其中的聚二甲基硅氧烷类聚合物已在第一篇第二章讨论过。

表 1-4-1　　化妆品用水溶性聚合物的分类



第二节　有机天然水溶性聚合物

一、胶原(蛋白)类水溶性聚合物

(一) 明胶[13]

物理和化学性质　明胶是由某些动物组织如皮肤、白色缔结组织(如筋腱和韧带等)和骨头经部分水解、纯化而制得的天然产物。明胶所含氨基酸的大致组成如表1－4－2所示。

表 1-4-2　　明胶所含氨基酸组成

氨基酸名称	组成w/%	氨基酸名称	组成w/%
甘氨酸(G/ycine)	25.5	羟脯氨酸 (Hydroproline)	14.1
丙氨酸(Alanine)	8.7	丝氨酸(Serine)	0.4
缬氨酸(Valine)	2.5	苏氨酸(Threonine)	1.9
亮氨酸(Leucine)	3.2	酪氨酸(Tyrosine)	0.5
胱氨酸和半胱氨酸 (Cystin and Cysteine)	0.1	天冬氨酸(Aspartic Acid)	6.6
蛋氨酸(Methionine)	1.0	谷氨酸(Glutamic Acid)	11.4
异亮氨酸(Isoleucine)	1.4	精氨酸(Arginine)	8.1
苯丙氨酸(Phenylalanine)	2.2	赖氨酸(Lysine)	4.1
脯氨酸(Proline)	18.2	组氨酸(Histidine)	0.8

明胶是无色至淡黄色半透明片状或粉粒状的固体。明胶不溶于冷水，但当明胶浸入冷水中会溶膨，逐渐软化，可吸收其自身质量5～10倍的水。体积质量为20g/L浓度明胶热水溶液在冷却时形成透明或半透明嗜喱状凝胶。明胶可溶于热水、冷的甘油和水混合物以及乙酸。不溶于体积分数为90％乙醇、乙醚和氯仿。有的厂家生产明胶要求溶解时不要加热超过40°C(如Crodo公司Crodyne B419)，而另一厂家的产品可加热至80°C使它溶解(如Geo.A Hormel&Co公司的Cosmetic Gelatin)。加热温度的高低和加热时间的长短对制得溶液的性质有很大的影响。市售明胶有:工业明胶、食用明胶(GB6783—86)、照相明胶(QB581—81)、药用明胶(药典)、水解明胶和接枝明胶。各厂家生产的明胶水解程度不同，相对分子质量的范围不同，其溶解度也有很大的差别。一般化妆品使用的明胶是药用明胶和水解明胶，相对分子质量2000～10000。表1－4－3列出药典明胶的技术规格。

表 1-4-3 药典明胶的技术规格[14]

指标名称		标准
冻力，勃氏(w=6.6％绝对干胶溶液)/g	>	270
粘度(w=10％溶液，40°C)，恩氏/°E	>	3.4
粘度下降率(37°C，24h)/％	<	5
透明度(w=5％溶液)/mm	>	300
油脂凹点/个·dm^{-2}	<	3
冻点t/°C(w=10％溶液)	>	23.5
pH(w=1％溶液)		5.5～6
砷含量/$mg\cdot kg^{-1}$	<	1
重金属含量/$mg\cdot kg^{-1}$	<	40
水分w/％	<	16
灰分w/％	<	1
总菌量/个·g^{-1}	<	1000
霉菌/个·g^{-1}	<	100
大肠杆菌		不可检验出
沙门氏菌		不可检验出
外观		淡黄色粉、粒状固体

用途　明胶主要用作乳化剂和乳液稳定剂。明胶应用性能与其原料的来源和制备方法有密切的关系，在酸化水解前用碱处理所制得的明胶(如骨或小牛皮明胶)其等电点为pH4.7，乳液在pH8.0时最稳定，这种明胶可与黄蓍胶和阿拉伯胶匹配;直接酸化水解制得的明胶(如猪皮明胶)其等电点pH8.0，乳液在pH3.0时最稳定。用明胶作为乳化剂制得的稀乳液，由于粘度低，易分层，一般，加入黄蓍胶，以增加其粘度。当明胶用作乳液的稳定剂时，冻胶的强度和pH值是很重要的，通常需要添加助乳化剂增加其粘度，并使之不形成胶冻。例如使用等电点pH4～5的明胶和海藻酸钠可制得稳定的乳液。明胶用作悬浮剂，

有一些缺点，如制得粘液的粘度随温度变化较大。明胶的保护胶体作用、乳化能力和粘合作用是较为突出的。明胶可用作增稠剂、成膜剂、润湿剂、皮肤保护剂、抗刺激剂. 在配方中建议用量(以质量分数计):护肤膏霜、乳液、护发制品，剃须摩丝等为1%～5%;指甲油调理剂为3%;用作护肤润湿剂为2%;用作乳剂的增稠剂和稳定剂为1%。此外，明胶还可治疗疾病，能制止内脏出血，加速断骨愈合，对失血病人有补血作用。也可控制咬伤和表面创伤出血，用作药物赋形剂，生产软胶囊和硬胶囊，还可作为丸药的糖衣等。

安全性　从皮肤学的角度看，明胶是无毒的，也未见有不良反应的报道。

市售商品Crodyne B419(Croda), Cosmetic Gelatin(Geo.A Hormel&Co.)。国内产物:药用明胶(江苏苏州化工厂，上海制胶厂，安徽蚌埠明胶厂，山东青岛明胶厂，湖南常德明胶厂和河南焦作制胶厂);水解明胶(江苏苏州化工厂，上海制胶厂，安徽蚌埠化工厂和内蒙包头精胶厂)。

(二) 水解胶原(蛋白)和氨基酸

近年来，水解胶原(蛋白)和氨基酸及其衍生物在化妆品中的应用发展很快，已成为一类十分有效的化妆品原料。它们能滋润肌肤，赋予其平滑感觉，对头发有很好的调理作用，使头发更丰满富有生机。不同水解胶原(蛋白)和氨基酸产品其氨基酸组成不同，相对分子质量范围也有较大的差异，它们对皮肤和毛发作用差别也较大，使用时必须注意。按原料来源可分为动物蛋白、植物蛋白、丝蛋白、透明质酸蛋白、全蛋白和奶蛋白等。按产品类型可分为氨基酸、水解蛋白、功能化蛋白和天然蛋白。这些产品性能温和，多功能和使用安全等，符合当代化妆品的潮流，已成为高档化妆品的重要原料。国际市场销售的化妆品用的蛋白质类的原料近50种，Croda公司这类产品有30多种，并对它们在化妆品的应用作了详细的研究。在我国只有N－酰化胶原水解蛋白缩合物、肌氨酸和粗丝蛋白和透明质酸等少数几种产品出售。

1. 动物蛋白(Animal proteins)

化妆品用的动物蛋白包括胶原蛋白、弹性蛋白、角蛋白和网硬蛋白。表1－4－4至表1－4－6列出各类动物蛋白的氨基酸大致的组成、性能和应用。

表 1-4-4　　各类动物蛋白的氨基酸组成[15,16]

氨　基　酸	氨基酸组成w/%		
	网硬蛋白 Reticusol(Croda)	胶原蛋白 Collagen(Croda)	弹性蛋白 Crolastin(Croda)
天冬氨酸	6.6	5.5	1.9
苏氨酸	3.8	1.9	1.4
丝氨酸	3.5	3.5	1.4
谷氨酸	11.0	9.5	3.5
脯氨酸	7.5	13.8	11.3
甘氨酸	15.7	23.0	22.3
丙氨酸	12.9	9.4	18.8
胱氨酸	0.2	0	0.2
缬氨酸	7.1	2.2	13.9

续表

氨基酸	氨基酸组成w/%		
	网硬蛋白 Reticusol(Croda)	胶原蛋白 Collagen(Croda)	弹性蛋白 Crolastin(Croda)
蛋氨酸	1.6	0.7	0.3
异亮氨酸	3.1	1.4	3.0
亮氨酸	7.5	2.8	7.8
酪氨酸	0.9	0.2	1.1
苯丙氨酸	2.5	1.9	4.4
组氨酸	1.6	0.7	2.0
赖氨酸	4.0	3.9	1.4
精氨酸	4.6	7.4	2.0
羟脯氨酸	6.1	12.0	3.2
羟赖氨酸	—	0.8	—

表 1-4-5　各类动物蛋白质及其衍生物性能比较[15]

品名		性能						相对分子质量范围	Croda公司商品名
		亲合性	永久调理性	保湿性	成膜性	表面活性	醇容忍度		
胶原蛋白	胶原氨基酸	××	–	××	–	–	×	150	Crotein CAA
	水解胶原蛋白	×	–	×	××	–	–	1000~12000	Crotein A,C,O
	季铵化水解胶原蛋白	××	–	×	×	×	×	2500	Crotein Q Croquat L,M,S
	N-酰基胶原氨基酸二乙醇胺	–	–	×	–	××	××	550	Aminofoam C
	异硬脂酰胶原蛋白	–	–	×	–	××	××	–	Crotein IPX
	可溶性胶原蛋白	–	–	××	××	–	–	30万	Collasol Clearcol
弹性蛋白	水解弹性蛋白	×	–	×	××	–	–	3000	Crolastin
	可溶性天然弹性蛋白	–	–	××	××	–	–	20万	Elastosol
角蛋白	角蛋白氨基酸	××	–	××	–	–	×	150	Crotein HKP
	水解角蛋白	×	××	×	××	–	×	600~3000	Crotein K,WKP
	专用角蛋白水解物	××	××	×	××	–	–	12.5万	Kerasol
	季铵化水解角蛋白	××	×	×	××	××	×	1000~3000	Croquat WHP
	水解网状蛋白	×	–	××	×	–	×	3000	Reticusol

注:××优;×良;–不适用

表 1-4-6　　各类动物蛋白在护肤和护发用品中应用的比较[16]

品名		护肤用品						护发用品					指甲护理
		洗洁剂	洁肤霜	滋润剂	调理剂	防晒剂	抗皱霜	护发素	定型剂	润发剂	冷烫剂	香波	
胶原蛋白	胶原氨基酸	×	×	××	××	×	××	×	×	××	×	×	××
	水解胶原蛋白	××	×	×	×	×	×	××	×	×	—	××	×
	季铵化水解胶原蛋白	×		—	—	—	—	××	×	×	××	××	×
	N－酰基胶原氨基酸三乙醇胺	××	×	—	—	—	—	—	×	×	×	××	×
	异硬脂酸胶原蛋白	×	×	—	—	—	—	—	××	×	—	—	—
	可溶性胶原蛋白	—	××	××	××	××	××	—	—	—	—	—	—
弹性蛋白	水解弹性蛋白	×	××	××	××	××	×	×	×	×	—	×	—
	可溶性天然弹性蛋白	—	××	××	××	××	××	—	—	—	—	—	—
角蛋白	角蛋白氨基酸	—	—	—	—	—	—	×	×	××	×	×	××
	水解角蛋白	—	—	—	—	—	—	××	×	×	×	××	××
	专用角蛋白水解物	—	—	—	—	—	—	××	×	×	××		××
	季铵化水解角蛋白	—	—	—	—	—	—	××	×	×	×	××	××
水解网状蛋白		—	×	××	××	×	××	—	—	—	—	—	

注: ××优；×良；— 不适用

(1) 胶原蛋白(Collagen)

① 胶原氨基酸(Collagen amino acid)[17]

物理和化学性质　胶原氨基酸是由哺乳类动物皮制得的纯胶原经过酸控水解后的产物。一般，水解蛋白的平均相对分子质量为1000～15000，而胶原氨基酸平均相对分子质量为150，它主要由单个氨基酸分子所组成，分子小可渗入皮肤和未被损伤头发的表皮。市售胶原氨基酸(Crotein CAA,Croda公司)是琥珀色透明溶液，其组成(以质量分数计)总固体含量40%±2%(含盐量很低)，灰分≤1.5%，氯化钠≤1.5%，水解蛋白含量38%～41%，蛋白质中游离氨基酸含量≥70%(根据游离的羟基脯氨酸与羟基脯氨酸总量之比计算)，pH值5.0～6.5。总细菌数≤1000个/g。

在皮肤和头发上都存在游离的氨基酸，它们与水结合，使皮肤和头发保持润湿平衡。胶原氨基酸在相对湿度70%时，可保持其自身重量的45%的水分。其中所含氯化钠对它与水的结合力有协同效应。游离氨基酸比多肽更具有阳离子特性，它们对头发和皮肤的蛋白质的亲合力更强。此外，它们还可以渗透入皮肤和头发进一步增加其被吸附量。用质量分数为5%的胶原氨基酸溶液处理头发，经清洗后羟基脯氨酸的吸附量:pH5.0时为0.054%，pH7.5时为0.075%，pH9.0时为0.062%。比水解胶原吸附作用强2～3倍。

用途　见表1－4－6。胶原氨基酸主要用于护发类制品作调理添加剂，有助于对抗由于化学试剂(如染发和冷烫剂)引起的损害作用，增加头发的调理性和改善其结构。在护肤制品中，可改善皮肤柔软性。它在乙醇－水体系的溶解度较长链的多肽高，便于制成乙醇－水体系的制剂。

市售商品:Crotein CAA (Croda)。

②水解胶原(Hydrolysed Collagen)

物理和化学性质　化妆品用的水解胶原是由高质量的药用明胶经进一步水解而制得的。表1－4－7、表1－4－8列出Croda公司的Crotein和Cropepsol系列水解胶原技术

规格。它们的氨基酸组成已在表1－4－4列出。尽管水解胶原的相对分子质量较低，但它仍然保留了明胶的很多优良特性，如胶体保护作用、乳液稳定作用、凝聚性和两性等。它和明胶不同，易溶于水，可制得质量分数为60％的浓溶液，它不易形成胶冻，但在高浓度(w=30％以下)和低温度(低于15℃)时会形成弱的凝胶。它们对醇类(乙醇和异丙醇)的容忍度随相对分子质量的增大而下降。在20℃，相对分子质量约为1000的水解胶原(如Crotein O)可制得质量分数为5％乙醇/水体系(含体积分数为60％乙醇)溶液。

表 1-4-7　　Crodo公司的Crotein系列水解胶原的技术规格[18]

技术指标		水解胶原		
		Crotein A	Crotein C	Crotein O
外　观		白色粉末	白色粉末	白色粉末
相对分子质量(近似值)		3000	10000	1000
堆积密度ρ/g·ml^{-1}		0.25～0.35	0.17～0.25	0.30～0.45
等电点，pH		5.0～6.0	5.0～6.0	5.0～6.0
水分w/％	≤	7.0	7.0	7.0
灰分w/％	≤	2.0	2.0	2.0
氯化钠含量w/％	≤	1.0	1.0	1.0
pH值(w=1％水溶液)		5.5～6.5	5.5～6.5	5.5～6.5
氮含量w/％	≤	16～18	16～18	16～18
粘度η/mPa·s(w=1％溶液，约25℃)		20～25	35～45	16～19
微生物指标				
总细菌数/个·g^{-1}	≤	500		
酵母菌数/个·g^{-1}	≤	100		
霉菌数/个·g^{-1}	≤	100		
大肠杆菌数(0.1g样品)/个·g^{-1}	≤	不存在		
葡萄球菌数(1g样品)/个·g^{-1}	≤	不存在		
沙门氏杆菌数(10g样品)/个·g^{-1}	≤	不存在		
绿脓杆菌数(1g样品)/个·g^{-1}	≤	不存在		

表 1-4-8　　Croda公司的Cropepsol系列水解胶原的技术规格

技术规格		水解胶原	
		Cropepsol 35	Cropepsol 50
外　观		琥珀色透明粘液	琥珀色透明溶液
颜色(Gardner)	≤	10	12
固体总量w/％	≥	35	50
灰分w/％	≤	1.5	2.0
氮含量w/％	≤	5.7	8.0
pH值		5.0～6.5	5.0～6.5
蛋白质含量w/％		32	48
细菌总数/个·g^{-1}	≤	100	100
酵母菌数/个·g^{-1}	≤	100	100
霉菌数/个·g^{-1}	≤	100	100

水解胶原是相对分子质量较低的蛋白质，对皮肤和头发表面的蛋白质分子有较大的亲合力，水溶性蛋白质主要通过物理吸附与皮肤或头发结合，能耐漂洗处理。亲合作用大小随相对分子质量增大而增强。相对分子质量小的分子可渗入头发的表皮，有时可透过皮质层。相对分子质量较大的分子，每个分子结合位置较多，结合力增强，亲合作用增大。

含有胶原蛋白类的制剂是很好的营养介质，各类微生物很容易滋长，防腐剂体系的选择是一个极其重要的问题。甲醛会与蛋白质中的氨基反应，特别是在接近中性或碱性pH值范围内，会失去杀菌活性。甲醛的给予体(如Germall 115)也会出现同样的情况。凯松CG(KathonCG)较为有效，但也会逐渐失活。较为有效和经济的蛋白质防腐剂是质量分数为0.25%～0.50%咪唑烷基脲(Germall 115)和质量分数为0.1%～0.2%对羟基苯甲酸酯(含4份甲酯和1份丙酯)的混合物。山梨酸与对羟基苯甲酸酯配合(pH≤6.5)可防止霉菌生长。如果没有阴离子表面活性剂存在，聚双胍亚己基酯对蛋白质防腐也很有效。苯氧基乙醇用于蛋白质防腐也很成功。乙醇和丙二醇也用于蛋白质防腐，如同EDTA盐一样，它们对于对羟基苯甲酸酯的体系有协同作用。

在含蛋白质的膏霜和乳液加香时，如香料中含有带有活性羰基的组成(如很活泼的醛基)，它们会与蛋白质反应，使加香作用变弱或失效。在配方时应加以注意。

用途　见表1－4－6。在护发产品中，水解胶原主要用作调理剂，使头发柔软，易于梳理，丰满面有生机；香波和泡沫浴中有增泡、稳泡、抗沉积作用；用于染发和烫发剂，防止头发受损伤，使受损伤头发复原。也用于发胶、摩丝等头发处理制剂。在护肤产品中，它与皮肤表面的蛋白质结合，起着天然皮肤保湿剂的作用，也可降低其他制剂的刺激性。家用洗涤剂中添加质量分数为2%～3%水解胶原，可减小表面活性剂引起对皮肤的刺激作用，用后不会有皮肤绷紧和粗糙感。

安全性　急性经口毒性很低，对皮肤和眼睛不会引起刺激。由于这类水解胶原是来自高质量的药用明胶，在美国已批准可作食用。

市售商品　Crotein A.C.O和Cropepsol35,50(Croda);Chempro 41GG,55GG,100C(Chemical Products);Collagen Hydrolysate 50,55,65,SD(Maybrook);Lexein LP－170,LP－700,X－250,300,350(Inolex);Nutrilan H.I.L.Lpowder(Grunau);Polypeptide 10,37,37s,LSN,SF(Stepan)。国内只有工业用水解胶原。

③季铵化水解胶原(Quaternised hydrolysed collagen)[16]

物理和化学性质　季铵化水解胶原是水解蛋白季铵化衍生物，蛋白质中α和ε氨基约有90%被取代，活性季铵基以共价键和蛋白质结合，使得分子带有较强的正电荷，显阳离子性质，增强胶原分子与皮肤和头发的亲合作用。在pH≤10时呈阳离子特性，可与一般化妆品制剂使用的阴离子和两性表面活性剂匹配，例如，质量分数为5%季铵化水解胶原配入含有十二烷基硫酸酯钠盐、三乙醇胺盐和铵盐的香波中，不会产生沉淀。对醇的容忍度可达质量分数为50%乙醇浓度。分子中季铵化部分取代烷基的链长和数量对胶原的性质有很大的影响。Crotein Q (Croda公司) 是水解胶原的硬脂基三甲基铵盐 (Steartrimonium Hydrolgzed Protein)，它是白色可自由流动的粉末，相对分子质量约为12000，其组成(以质量分数计)：活性物含量约为90%，水分含量≤7.0%，灰分≤5.0%，含氮量15.0%～16.0%。pH值(w=1%溶液)5.5～6.5，粘度(w=10%溶液，25°C)23～33mPa·s，等

电点9.5～10.5，微生物指标与表1－4－7所列的数据相同。

另一类季铵化水解胶原是水解胶原的二烷基二甲基铵盐。分子中季铵化部分引入两个脂(肪)烷基，使其具有一些新的不同的特性，即良好的亲合性、调理性、润滑性、抗静电性、表面活性和温和的杀菌活性。在很低的浓度就可达到最强的亲合性。它成为经济有效的调理剂。表1－4－9列出Croda公司Croquat列系季铵化水解胶原的一些性质和用途。

表 1-4-9　　Croda公司Croquat系列季铵化水解胶原的性质和用途

性　质	水解胶原的二月桂基二甲基铵盐 Croquat L	水解胶原的二椰子基二甲基铵盐 Croquat M	水解胶原的二硬脂基二甲基铵盐 Croquat S
外　观	黄色透明液体	黄色透明液体	黄色浆状液/冻胶
相对分子质量(近似值)	2500	2500	2700
活性物含量w/%	40	40	40
溶解度	溶于水	溶于水	部分溶于水，稍有混浊
用　途	对蛋白质有强亲合力，适用于透明润丝，香波和护发素，可改进干梳和湿梳性能又不会过分变软，建议用量w＝0.5％～2.5％	对蛋白质有强亲合力，用于香波和护发素很有效，特别适用于调理性烫发液、好的发泡剂，建议用量w＝0.5％～2.5％	对蛋白质有强亲合力，可提供良好的调理性，适用于护发素，建议用量w＝0.5％～2.5％

用途　见表1－4－9。

安全性　无毒，鼠口服15g/kg体重未见有伤害。对眼睛不会引起刺激。白公兔皮肤敷贴试验证明，不会引起急性皮肤刺激。

市售商品　Crotein Q，Croquat L.M.S(Croda)，Quat－Pro S.S－50(Maybrook)。

(2) 弹性蛋白(Elastin)

弹性蛋白是哺乳类动物皮中含量居第二位的蛋白质，也是另一种重要的结构蛋白，它的很多方面的性质与天然橡胶相似。它是高级动物弹性纤维的主要蛋白质，能赋予血管壁和筋弹性，在皮肤和肌腱中也含有少量的弹性蛋白。近年来，水解弹性蛋白已成为护肤化妆品最流行使用的蛋白质之一。

物理和化学性质　表1－4－5和表1－4－6列出两种弹性蛋白Crolastin 和Elastosol的性能和用途。Crolastin是水解弹性蛋白，黄白液体，相对分子质量约为4000，活性物含量的质量分数为30％，具有成膜性和润湿性。

Elastosol是可溶性的天然弹性蛋白，实际上是可溶性弹性蛋白和可溶性胶原的混合物。它是白色至米色的粘液，相对分子质量约为200000，活性物含量的质量分数为2％。它保留水解弹性蛋白的特性，并且对皮肤具有更高的可感觉性，能在皮肤上留下一层仿天然蛋白的胶体膜，使皮肤赋予弹性。它也是有效的润湿剂。

用途　见表1－4－6。水解弹性蛋白主要用于增加皮肤柔韧性，润湿皮肤，改善肌肤色泽和外观，特别适用于皮肤清洁剂，典型用量质量分数为1％～5％。可溶性天然弹性蛋白可在皮肤上形成一层胶体膜，使皮肤增加弹性，特别适用于眼睛抗皱霜。

安全性　弹性蛋白是哺乳类动物皮肤的组成，它是无毒和安全的。

市售商品　Crolastin，Elastosol(Croda)；Elastin(Carl　Freudenberg)；Hydrolastan(Pentapharm)。

(3) 角蛋白(Keratin)[19]

角蛋白是高等动物外皮层的主要结构蛋白，它是头发、皮肤、毛皮、毛和羽毛的主要组分，动物的蹄、甲、爪和鸟类的嘴也含钙盐增强的角蛋白。角蛋白含硫量较高，只有在其二硫键被还原或氧化之后才可制得部分可溶性的角蛋白。化妆品中应用的角蛋白一般有角蛋白氨基酸、水解角蛋白、水溶性角蛋白和季铵化角蛋白。

物理和化学性质　表1－4－10列出Croda公司几种化妆品用角蛋白的性质和用途。

表 1-4-10　　Croda公司几种化妆品用的角蛋白的性质和用途

性　质	角蛋白氨基酸 Crotein HKP	水解角蛋白 Crotein K	水解角蛋白 Crotein WKP	可溶性角蛋白 Kerasol
外　观	浅草色液体	浅褐色粉末	淡黄色液体	稍混浊琥珀色液体
相对分子质量(相似值)	150	2000	600	125000
活性物含量w/%	250	60	22	15
性质和应用	能与水和醇体系匹配，用于护发素、膏霜和润丝。不能容忍无机盐，对头发有高的亲合力，由于相对分子质量低，可渗透过头发表皮，也用作护甲产物调理剂，一般用量w=0.5%～2%	有助于置换受损头发的蛋白质，对头发有很高亲合力，吸湿性强，能渗透过头发表皮，改善头发的调理性和梳理性能，使头发丰满有生机，对指甲的角蛋白亲合性也很好，一般用量w=0.5%～3%	其中的多肽可赋予头发光泽，良好的手感，亦可置换受损头发的胱氨酸，相对分子质量较低，增强对角蛋白衬底的亲合力，一般用量w=0.2%～3%	这类蛋白以共价键与头发结合，是很好的调理剂，使头发丰满，有光泽，经香波洗涤数次后，仍保持其调理性，也用作指甲油的调理剂。一般用量w=1%～10%

Croquat　WKP(Croda)是水解角蛋白的二椰子基二甲基铵盐，它是透明琥珀色液体，相对分子质量约为1000，活性物含量的质量分数为30%，灰分的质量分数<7.0%，含氮量质量分数为1.8%～2.2%，pH值(w=1% 水溶液)4.0～6.0，等电点>9.0。季铵化水解蛋白是阳离子性的，对头发的亲合作用很强，此外，它还含有胱氨酸基团，促使角蛋白分子能经久地与头发连结。它是很强的阳离子表面活性剂，其主要优点是能在烫发过程中与头发形成二硫键。由于它的等电点很高，在pH值很高时仍保存其阳离子特性。它也是有效润湿剂，发泡性也良好，并有一定程度的杀菌活性。它是水溶性的，可与阴离子、阳离子和非离子表面活性剂匹配。

用途　见表1－4－6和表1－4－10。

安全性　对皮肤有刺激作用，对眼睛也会引起刺激，但在香波和其他护发制品中的使用浓度(w=1.0%～2.5%)下，是安全的。

市售商品　Crotein HKP.K.WKP,Kerasol,Croquat WKP.K(Croda)。

(4) 水解网硬蛋白(Hydrolysed reticulin)[20]

物理和化学性质　水解网硬蛋白是人体中含量居第三位的结构蛋白。它是由支链化纤维所组成，它们相互连结在一起形成网格结构，并被包埋在无定型的基质中。在所有连接组织中都含有网硬蛋白，它把各种器官束缚在一起，并支撑着细胞和血管。在皮肤中，网硬蛋白约为干基含量的质量分数为0.4%，在真皮和表皮部分含量更高一点，形成基膜的主要组分。其作用相似于坚韧的粘合树脂。网硬蛋白与胶原和弹性蛋白主要区别是它含

有较多的碳氢化合物，这些碳氢化合物与蛋白质共价结合，形成糖蛋白。网硬蛋白的氨基酸组成如表1－4－4所示。也有报道网硬蛋白含有鸟苷二磷酸酶多肽。人体中细胞间的接合质含有糖蛋白，它与由蛋白质相连结的复合多糖基组成的细胞膜紧密地连接，将细胞封锁和粘结在一起。

化妆品使用的网硬蛋白(Croda公司的Reticusol)，是高聚的网蛋白纤维降解后的低相对分子质量网硬蛋白。它是水溶性的，与糖蛋白很相近，在细胞间的接合质中起着很大的作用。在冬天，相对湿度低，皮肤会干裂，因表皮死细胞的脱落(脱皮)，干皮肤呈鳞屑状。皮肤学家认为皮肤干燥是由于细胞间的接合质被破坏。水溶性网硬蛋白有吸湿性，有助于增加皮肤表面的平衡含水量，使皮肤丰满，富有弹性。水溶性网硬蛋白还有成膜性质，成膜后收缩，使皮肤绷紧，暂时地使皱纹消失。

Croda公司的水溶性网硬蛋白Reticusol，黄色/琥珀色液体，略有特征气味，总固体含量20％～25％(以质量分数计，下同)，灰分≤3.5％，活性物含量≥20.0％，pH值(w=1％水溶液)5.0～6.0；含氮量3.2％，羟基脯氨酸含量0.97％；含碳水化合物(干基)按己糖计1.3％，按氨基己糖计1.1％。相对分子质量约3000。

用途　见表1－4－6。主要用作皮肤调理剂、润滑剂，能使皮肤长时间留下十分润滑和柔软感觉。也可用作香波调理剂。

安全性　对皮肤和眼睛无刺激作用，安全无毒。

市售商品　Reticusol(Croda)。

2. 植物蛋白(Vegetable proteins)[21]

植物蛋白具有动物蛋白的很多方面的特性，原料来源也很丰富，近年来，回归自然的倾向也刺激了人们对植物蛋白的兴趣。植物蛋白是护肤和护发化妆品的理想润滑剂和调理剂。市售的化妆品用的植物蛋白有：水解杏仁蛋白、玉米谷氨基酸、水解大豆蛋白、季铵化大豆蛋白和水解麦芽蛋白。表1－4－11列出几种植物蛋白的氨基酸组成。表1－4－12和表1－4－13列出它们的性能和应用。

表 1-4-11　　Croda公司几种植物蛋白的氨基酸组成[21]

氨基酸组成w/％	水解大豆蛋白 Hydrosoy 2000	玉米谷氨基酸 Amino Gluten MG	水解杏仁蛋白 Hydrmond
丙氨酸	4.5	7.7	5.0
精氨酸	7.2	4.0	12.6
天冬氨酸	12.3	6.1	9.9
胱氨酸	1.0	—	0.8
谷氨酸	20.1	23.7	27.2
甘氨酸	4.5	2.8	9.7
组氨酸	2.6	2.5	1.9
异亮氨酸	3.8	3.2	2.7
亮氨酸	7.4	11.1	5.2
赖氨酸	6.4	1.9	2.6
蛋氨酸	1.3	2.5	0.4
苯丙氨酸	4.8	5.6	3.9
脯氨酸	5.3	11.7	6.5
丝氨酸	5.4	5.6	4.1
苏氨酸	4.1	3.5	2.2
酪氨酸	3.6	5.2	1.8
色氨酸	1.2	—	—
缬氨酸	4.5	3.0	2.9

表 1-4-12　　各类植物蛋白、丝蛋白和其他蛋白性能比较

品名		性能					相对分子质量范围	Croda公司商品名
		亲合性	保湿性	成膜性	表面活性	醇容忍度		
植物蛋白	水解杏仁油蛋白	×	×	××		—	2800	Hydromond
	玉米谷蛋白	××	××	—	—	×	150	Aminö Gluten MG
	水解豆类蛋白	×	×	×	—	—	4000	Hydrosoy2000
	季铵化豆类蛋白	××	×	×	××	×	5000	Croquat Soya
	水解麦蛋白	×	×	××	—	—	3000	Hydrotriticum
丝蛋白	丝氨基酸	×	××	—	—	×	90	Crosilk Liquid
	水解丝蛋白	×	×	××	—	—	10000	Crosilk 1000
	季铵化丝蛋白	××	×	×	××	×	450	Crosilk quat
	天然丝蛋白(粉状)	—	—	—	—	×	—	Silk powder
透明质酸蛋白		×	××	××	—	—	50万	Cromoist HYA
水解全蛋白		×	×	—	—	—	—	Crotein HWE
水解奶蛋白		×	×	×	—	—	2500	Hydrolactin2500

注:××优;　×良;　—:不适用

表 1-4-13　各类植物蛋白、丝蛋白和其他蛋白在护肤和护发用品中的应用比较

品名		护肤用品						护发用品					指甲护产
		洗洁剂	清肤霜	滋润剂	调理剂	防晒剂	抗皱霜	护发素	定型剂	润发剂	冷烫剂	香波	
植物蛋白	水解杏仁油蛋白	×	×	××	××	×	×	×	×	×	—	××	—
	玉米谷蛋白	×	××	××	××	×	××	×	—	××	—	×	—
	水解豆类蛋白	×	××	×	×	×	×	××	×	×	—	××	—
	季铵化豆类蛋白	××	—	—	—	—	—	××	×	—	—	××	—
	水解麦蛋白	×	×	××	××	×	××	××	×	×	—	××	—
丝蛋白	丝氨基酸	×	×	××	××	××	××	××	×	××	×	××	×
	水解丝蛋白	××	××	×	××	××	××	××	××	×	×	××	×
	季铵化丝蛋白	××	—	—	—	—	—	××	××	××	×	××	×
	天然丝蛋白(粉状)	×	—	—	×	—	—	××	×	—		××	×
透明质酸蛋白		—	×	××	××	××	××	-	—	×	—	—	×
水解全蛋白		××	××	×	××	×	××	××	—	—	—	××	—
水解奶蛋白		××	××	×	××	××	××	××	×	×	—	××	×

(1) 水解大豆蛋白(Hydrolysed Soya protein)[21]

物理和化学性质　水解大豆蛋白是大豆蛋白的水溶性水解产物。水解大豆蛋白Hydrosoy 2000(Croda)是黄/琥珀色液体，活性物含量≥20%(以质量分数计，下同)，灰分<1.5%，含氮量≥2.6%，pH值4～6。其微生物指标:总细菌≤100个/g，酵母和霉菌≤100个/g。平均相对分子质量4000。放射性示踪原子测试证明它对正常人类头发的亲合作用与动物蛋白相近。

用途　见表1－4－13。护肤制品中主要用作润滑剂和调理剂，赋予皮肤舒适感，建议用量质量分数为1%～1.5%。护发制品中(如香波、护发素、定型乳液和摩丝)主要用作润滑剂和调理剂，可缓解化学制剂(如冷烫和染发剂)对头发中的多肽键的作用。建议用量质量分数为2%～10%。

安全性　对皮肤(兔)没有刺激作用，一次刺激得分为0.33，对眼睛(兔)实际上是没有刺激作用。急性经口毒性LD_{50}(Hydrosoy 200)>5g/kg(兔)。

市售商品　Hydrosoy 2000(Croda)。

(2) 玉米谷氨酸(Maize Gluten Amino Acids)[21]

物理和化学性质　玉米谷氨酸是由玉米蛋白控制水解制得。它是有良好吸湿性和对皮肤及头发的亲合作用。和其他具有粘滞性、弹性和胶粘性的蛋白不同，它能使皮肤有丝一般柔软的感觉。玉米谷氨酸Amino Gluten MG(Croda)是淡草色液体，有氨基酸特有的气味，总固体量质量分数为27%～31%，灰分质量分数≤15%，含氮量质量分数≥1.5%，玉米谷氨酸含量质量分数为12%～16%。玉米谷氨酸溶于水，吸湿性和对头发及皮肤亲合作用很强；在相对湿度60%时可吸收40%水分，相对湿度80%时可吸收180%水分。其氨基酸组成见表1－4－11。

用途　见表1－4－13。主要用作皮肤润湿剂和调理剂，也用于香波和护发素。

安全性　对皮肤和眼睛不会引起刺激作用，可在各类化妆品中安全使用。

市售商品　Amino Gluten MG(Croda)。

(3) 水解杏仁蛋白(Hydrolysed almond protein)[21]

物理和化学性质　水解杏仁蛋白是由杏核蛋白质组分所得的纯水解产物。水解是在控制条件下进行，制得水溶性和对皮肤及头发亲合作用强的产物。水解杏仁蛋白Hydromond(Croda)是红色/琥珀色液体，固体总量质量分数≥20%，灰分质量分数≤6%，含氮量质量分数≥1.6%，pH值4.0～5.5，平均相对分子质量2800。其氨基酸组成见表1－4－11。

用途　见表1－4－13。主要利用其润湿性和对皮肤和毛发的亲合作用，可用于护肤和护发制品，也可用于淋浴制品。

安全性　对皮肤和眼睛无刺激作用。无毒安全。

市售商品　Hydromond (Croda)。

(4) 烷基季铵化水解大豆蛋白(Alkyl quaternary hydrolysed soya protein)

物理和化学性质　烷基季铵化水解大豆蛋白是以大豆蛋白为原料制得的高功能季铵化的衍生物。它具有高度的阳离子性质，在很低的浓度和较宽pH范围表现出对蛋白质基底(如皮肤和头发)有很强的亲合作用，在其等电点以下，与皮肤和头发形成很强的离子键。它的溶解度是逆变的，使蛋白质能沉积在头发和皮肤上。添加非离子、阳离子和两性表面活性剂、或极性溶剂(如乙醇)可增加其水溶性。有高的醇水溶液的容忍度和表面活性、对皮肤和头发的润湿性以及突出的调理性。烷基季铵化水解大豆蛋白Croquat Soya(Croda)是琥珀色粘液，总固体含量质量分数为28%～32%，灰分质量分数≤8.0%，pH值6.0～7.5，相对分子质量5000，等电点约为10。

用途　见表1－4－13。主要用于护发素、香波和皮肤清洁剂，它能赋予头发丝的光泽、

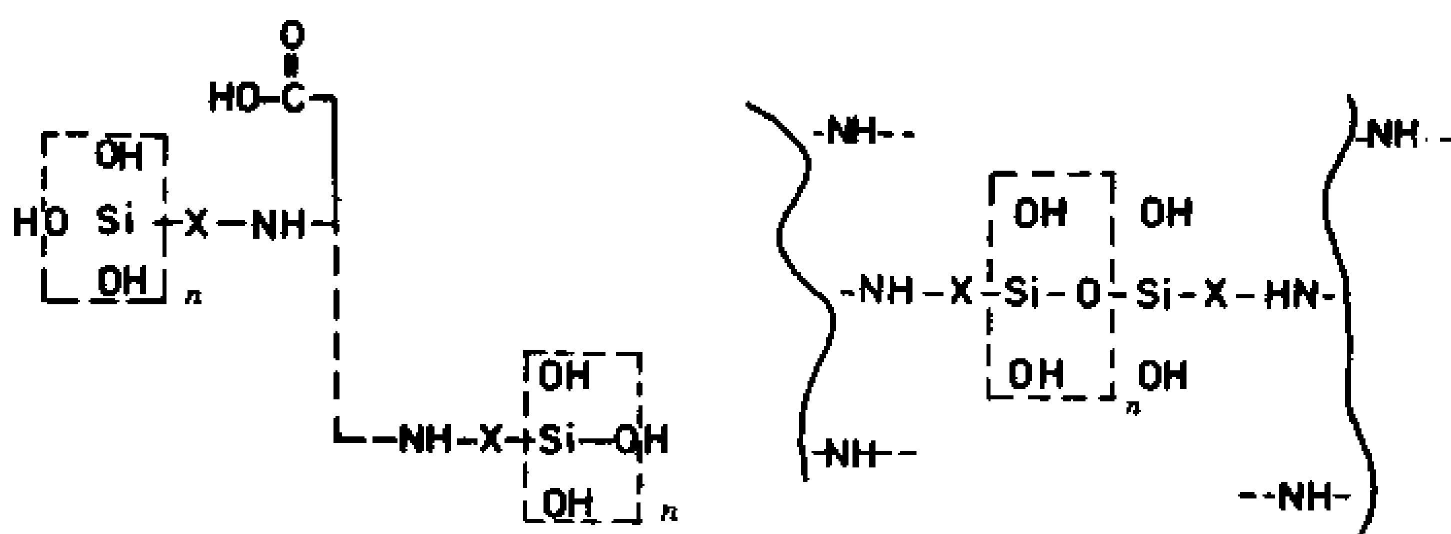
丰满而富有生气，特别适用于游泳池含氯的水所引起对头发的伤害，有助于使受损伤的头发复原。它也可用于水－醇体系使皮肤平滑和润湿。建议有效用量质量分数为1%～3%。

安全性　生理试验已证实烷基季铵化水解大豆蛋白是安全的化妆品原料。急性经口毒性LD_{50}10g/kg(兔)。对皮肤稍有刺激(兔)，一次皮肤刺激指数3.9。质量分数为5%水溶液对眼(兔)结膜会产生轻微的暂时性的刺激作用。

市售商品　Croquat Soya(Croda)。

(5) 水解麦蛋白/聚硅氧烷共聚物[31](Hydrolysed wheat protein polysilaxane copolymer)

结构式



硅烷醇为末端的共聚物　　　　硅氧烷交联的共聚物

n=1～3;　　　X=连接的有机官能基

物理和化学性质　水解麦蛋白/聚硅氧烷共聚物是硅氧烷基接枝在麦蛋白的氨基上的共聚物。在形成共聚物时，硅氧烷基可与水解麦蛋白的末端或侧链的氨基以共价键相连接，形成两种共聚物和两者混聚的共聚物。上述结构式是简化结构式。它把蛋白质优良的成膜性和亲合作用与硅氧烷的润滑性、光泽和铺展性结合于一体，这种复合功能是一般简单混合体系所不能达到的。它形成的膜能耐较大的湿度。大多数氨基硅氧烷不溶于水，形成乳白类橡胶的膜。这种共聚物与一般氨基硅氧烷不同，溶于水或水－醇体系，形成透明、硬的富有光泽的膜，改善头发和皮肤的观感和手感。

市售的水解麦蛋白/聚硅氧烷共聚物Crodasonew(Croda)是透明浅琥珀色液体。蛋白质含量质量分数为12%～18%，灰分质量分数<8%，氮含量质量分数为2.0%～3.0%，溶液(w=10%水溶液)pH值4.0～5.0；总细菌量100个/g，酵母菌和霉菌100个/g。在pH5.5～7溶于水，溶于50：50和75：20水－醇体系，部分溶于25：75水－醇体系，溶于甘油和丙二醇，不溶于95%乙醇、二甲基硅氧烷和环状甲基硅氧烷，与白矿油不混溶。pH值对其水溶解度有较大的影响，pH5.5以上完全溶解，低于pH5.5时，随pH值改变，存在混浊区和不溶区。它对头发的亲合力远比原料蛋白强，根据示踪原子吸附测定试验证明，在浓度为质量分数1%和4%时，原料蛋白的吸附量分别为200mg/100g头发和600mg/100g头发，而Crodasone W的吸附量分别为350mg/100g头发和1250mg/100g头发。

用途　见表1－4－13。主要用于香波、护发润丝、定型发类制品和皮肤清洁剂。

安全性　它是化妆品中可安全使用的原料，未见有不良反应的报道。

市售商品　Crodasone W(Croda)。

(6) 丝蛋白(Silk proteins)[22]

物理和化学性质　丝蛋白是天然蚕丝所含的蛋白，它是天然蚕丝经过严格的脱胶处理，将所得的纯丝素蛋白再经水解而得到的多肽水溶液。控制水解条件，可以得到各种不同相对分子质量的产品。市售丝蛋白产品有丝氨基酸、水解丝蛋白和丝蛋白氨基酸的复合物、季铵化丝蛋白和天然丝素粉等。表1－4－12和表1－4－13列出丝蛋白的性能及应用。丝蛋白含有高比例甘氨酸、丙氨酸、酪氨酸和丝氨酸。表1－4－14列出Croda公司的一些丝蛋白衍生物的性质和用途。

表 1-4-14　　Croda公司的丝蛋白衍生物的性质和用途

性　质	丝氨基酸 Crosilk Liquid	水解丝蛋白 Crosilk10000	天然丝素粉 Natire silk
外　观	浅琥珀色液体	琥珀色液体	带光泽灰/白色粉末
活性物含量w/%	15	15	100
相对分子质量	90	10000	>500000
溶解性	水溶性	水溶性	可悬浮于水或油中
性质和用途	相对分子质量低，可渗透通过头发的表皮和皮层的表面层。有润湿和调理作用。赋予皮肤和头发如丝一般的感觉和光泽。一般用量w=0.2%～3%	水溶性好，可改善护发用品的梳理性能和光泽。护肤品中用作润湿剂和调理剂，用于眼部防皱霜很有效。一般用量w=0.5%～2%	用吸油性，用于固态美容化妆品，可改善其均涂性和流平性。赋予产品丝一般的光泽，类似滑石粉平滑感，用于扑面粉、爽身粉等，也可用于发类制品，一般用量w=1%～5%
市售同类商品	Silk－90、500、1000(深圳威莉、江苏无锡柯兰精细化学品厂)	天然丝肽(浙江杭州群力营养源厂)	丝粉144、440(深圳威莉、江苏无锡柯兰精细化学品厂)

季铵化丝氨基酸是丝氨基酸季铵化的产物，由于它独特的分子结构和阳离子性的性质，使它具有很多优异的功能。在较低的浓度下，它具有较强的亲合作用，有很好的调理性、润湿性和发泡性，对醇的容忍度也很高，适用的pH值范围广，有抑菌作用，使用后不会在头发上积聚。季铵化丝氨基酸Crosilkquat(Croda)是黄色至浅琥珀色透明的溶液，固体总含量质量分数为32%，灰分质量分数为12%，pH值(w=1%)4.0～5.5，等电点≥9.5。

用途　见表1－4－13和表1－4－14。季铵化丝氨基酸是丝蛋白衍生物中功能最好的和用途较广的品种，主要用于护发类的制品，如定型乳液、润丝、香波、摩丝、冷烫精等头发处理制剂。建议用量质量分数为0.1%～2.0%。

安全性　丝蛋白丝衍生物已被认定为可安全使用的化妆品原料。季铵化丝氨基酸Crosilkquat(Croda)急性经口毒性LD_{50}10g/kg(兔)，一次皮肤刺激指数(兔)3.7，质量分数为5%溶液对眼睛粘膜稍有暂时性刺激(兔)。在用量质量分数为0.1%～2%范围内，其刺激性很低，可安全使用。

市售商品　见表1－4－14。

(7) 其他类型的蛋白[22]

物理和化学性质　除上述各类蛋白外，还有水解奶蛋白和水解全蛋白。水解奶蛋白

是奶蛋白部分水解产物，经喷雾干燥制得的干粉。水解奶蛋白Hydrolactin 2500(Croda)是白色粉末，相对分子质量约为2500，活性物含量质量分数为85%，溶于水呈透明溶液，在酸性pH条件下保持透明。对头发的亲合力较强，对皮肤有很好的润湿作用，它是很好的头发和皮肤的调理剂。

水解全蛋白含有蛋白和脂肪，它兼有蛋白质的天然保护胶体的性质和天然脂质的富脂性质。水解全蛋白Crotein HWE(Croda)是浅黄色粉末，蛋白质含量质量分数≥42.0%，脂肪含量质量分数≥39.0%，潮气质量分数≤5.0%，灰分质量分数≤5.0%，pH值(w=10%溶液)5.0～6.5，在水中可分散。总细菌量(30°C/48h)≤1000个/g，不存在大肠杆菌(0.1g样品)和沙门氏杆菌(25g样品)。水解全蛋白加热至100°C也不会发生凝聚，它容易分散于冷水中，在较宽pH值范围内不会凝结和不稳定，微生物含量很低。

用途　见表1－4－13。主要用于护发制品、面膜和洗面奶、护肤膏霜和乳液。

安全性　水解奶蛋白和水解全蛋白都是最古老的，为人们所公认的优良的头发和皮肤调理剂。长期使用证实，它们是很安全的化妆品添加剂，对皮肤和眼睛不会产生刺激，无毒安全。

市售商品　水解奶蛋白:Hydrolactin2500(Croda)；EPCH(Vevy)；Edamin S(Sheffield)；Glycoproteins from milk(Sederma)；Lexein MP(Inolex)。

二、聚多糖类水溶性聚合物[4]

多糖是由多个单糖分子缩合、失水而成的。它是自然界中分子结构复杂且庞大的糖类物质，它广泛存在于植物、动物和微生物中。在高等动物和海藻类中，多糖是其细胞壁或胞内物的组分;在细菌和霉菌中，多糖是其细胞的组分和新陈代谢产物。按其功能来说，某些不溶性的多糖，如植物的纤维素和动物的甲壳多糖，可构成植物和动物骨架的原料，其结构呈纤维状或片状的直链式排列，这类多糖称为结构多糖。另一些作为贮存形式的多糖，如直链和支链的淀粉及动物糖原等，在需要时可以通过生物体内酶系统的作用分解，释放出单糖，它们是弱的或强的支链化合物，形成紧凑的大分子。还在一类是结合糖，它是糖和非糖物质的结合物，常见的是与蛋白质结合，如透明质酸、软骨素和肝素等，它们分布很广泛，生理功能也多种多样。

多糖可以由一种单糖缩合面成，也可以由不同类型的单糖缩合而成。现在按组成多糖的单糖基元和它们组合结构对聚多糖类水溶性聚合物进行讨论。

(一) 聚半乳糖类水溶性聚合物

1. 阿拉伯胶(Gum arabic or acacia gum)[1,2]

阿拉伯胶又名金合欢或金合欢粘胶。它是豆科金合欢属的阿拉伯胶树的树干上自然渗出的粘固物或将树干割破而渗出的液体，经干燥而得。主要产于非洲苏丹。

物理和化学性质　阿拉伯胶是无色至浅黄色、不透明的球形或卵形的团块状固体，也有研碎成粉末或制成片状。它无臭、无味和无毒，相对分子质量约为240000，若含有单宁酸之类的有机物则色泽呈棕色并带有臭味。相对密度1.35～1.49，含水量质量分数≤15%；灰分质量分数≤5%。阿拉伯胶不溶于油和大多数有机溶剂，一般溶于冷水或热水，形成透明的粘液，根据英国药典规定，药用阿拉伯胶完全溶于等体积的水。热的乙二醇和甘油是其

有效的溶剂。阿拉伯胶也可溶于乙醇水溶液，其中乙醇的浓度约可达到质量分数为60％。

阿拉伯胶是含有钙、镁、钾等阳离子的中性或弱酸性的复杂多糖酸的盐。根据光散射数据，阿拉伯胶分子是带有一些支链的、主链刚硬的短螺旋形，螺旋的长度为1050nm。水解阿拉伯胶产物的分析结果表明，阿拉伯胶主要成分是多糖:L－阿拉伯糖(w＝30.3％)，L－鼠李糖(w＝11.4％)，D－半乳糖(w＝36.8％)和D－葡萄醛酸(w＝13.8％)。不同来源的阿拉伯胶的水解产物的组分都一样，只是各种糖的比例相差很大。阿拉伯胶含有氧化酶和过氧化酶，在80°C或更高的温度加热1h可以消除酶的活性。据报道，在阿拉伯胶中也存在淀粉转化酶和果胶酶。这些酶对阿拉伯胶的稳定性和应用会有一定的影响。阿拉伯胶的质量指标(以质量分数计，联合国粮农组织FAO;世界卫生组织WHO):干燥失重＜15％，总灰分≤6％，酸不溶灰分≤0.5％，酸不溶物≤1％，淀粉或糊精、含丹宁树胶为阴性，砷(以AS计)＜3mg/kg，铅＜10mg/kg，重金属(以Pb计)＜40mg/kg。

溶液的流变性质　阿拉伯胶极易溶于水，25°C时可形成各种浓度的水溶液，其溶液的流变性质取决于胶树的树龄、全年雨量、渗出的时间和贮存方法等。在pH值6～7范围可出现粘度的最大值，pH值小于5或大于9时粘度急剧下降。盐和其他电解质对溶液的粘度有很大的影响，特别在浓度较低的情况下更为突出，添加小量盐类会使粘度下降很多。温度对溶液粘度也有很大的影响，温度升高，其溶液的相对粘度和密度将降低。25°C时质量分数为50％的溶液的粘度达到最高值。浓度低于质量分数为40％时，阿拉伯胶溶液呈现牛顿型液体的特点;浓度高于质量分数为40％或更高时，则可观察到假塑性的特征性质。其具体表现为，切应力与切变速度之比值随切变速度增大而下降，换言之，表观粘度随搅动激烈程度而变小。溶液中电解质的存在将降低其粘度，但柠檬酸钠却能增加其粘度。阿拉伯胶的粘度会随时间的增长而降低，但是加防腐剂可以把这种降低减少到最低程度。超声波和紫外线可使阿拉伯胶降解，粘度降低。与其他天然植物胶相比(如刺梧桐胶和黄蓍胶)，它的增粘效率较差。

配伍性　水溶性聚合物与其他水溶性聚合物及其他物质的配伍性(混溶性、可混性)是很重要的。阿拉伯胶是已知所有水溶性胶中用途最广泛的植物粘胶。它可和大多数其他的水溶性胶、蛋白质、糖和淀粉相配伍。电解质的加入有降低阿拉伯胶溶液的粘度的倾向，在阿拉伯胶溶液中加入下列溶液则倾向于生成沉淀或浓稠的胶状物:硼砂、三氯化铁、碱式醋酸铅、硝酸汞、白明胶、硅酸钾、硅酸钠、三价金属离子。黄蓍胶和阿拉伯胶的温合物配制的溶液粘度比相同浓度的黄蓍胶或阿拉伯胶低，质量分数为80％黄蓍胶和质量分数为20％阿拉伯胶的混合物的溶液粘度最低。

阿拉伯胶可以和生物碱相配伍，可溶于浓或稀盐酸、浓或稀醋酸、浓或稀氨水、稀氢氧化钠和质量分数为10％的氯化钠、氯化汞、氯化铋或硝酸银溶液中。阿拉伯胶可与稀释度为1：1000的吗啡硫酸盐、麻黄碱盐酸盐、奎宁硫酸盐、马钱子碱硫酸盐和咖啡碱相配伍。

根据《美国药典》(United states Dispensatory)报道，阿拉伯胶与下列物质不相配伍:氨基吡啉、连苯三酚、吗啡、香草醛、酚、百里香草酚、香芹酮、α和β萘酚、焦儿茶酚、癒创木酚、丁子香酚、丁子香酚醋酸酯、阿朴吗啡、毒扁豆碱、肾上腺素、异鼠毛苷、咖啡丹宁酸、五倍子和丹宁，但羧甲基纤维素在溶液和薄膜中都可与阿拉伯胶相配伍。

用途　阿拉伯胶是最广泛应用的植物粘胶，主要用于食品和制药工业。在化妆品工业

中，主要用作乳化剂、悬浮剂和润滑剂，用作面膜和扑面粉的胶粘剂和头发定型剂。近年来，已开始被性能优异和价格合理的合成水溶性聚合物所取代，阿拉伯胶在化妆品工业的应用也逐步减少。

安全性　阿拉伯胶在药品和食品领域中，已长期广泛地应用。在美国《联邦食品、药品和化妆品法》中，阿拉伯胶已被列为公认的安全原料(即GRAS)。

市售商品　Spraygum AS,Emulgum,Emulgum BV,Spraygum(CNI);Arabic (Meer)。

2. 琼脂(Agar)[1,2]

琼脂是一种复杂的水溶性多糖化合物，它是由红海藻纲的某些海藻中提取的亲水性胶体。通常市售的琼脂有两类，一类来自石菜花藻，一类来自江蓠藻。

物理和化学性质　市售的琼脂是半透明白色至浅黄色薄膜带状或碎片，颗粒及粉末。无气味或稍有特征性的气味，口感粘滑。不溶于冷水，但可溶于沸水，慢慢地溶于热水。质量分数为1.5%的琼脂溶液在32～39°C温度之间可以凝结成坚实而有弹性的凝胶，生成凝胶在85°C以下不溶化。琼脂很多方面的应用是基于利用其溶液的胶凝温度和凝胶的熔化温度差较大的特性，这也是琼脂区别于其他海藻类粘胶的一面。琼脂的另一特性是能吸收大量的水，发生溶胀，质量分数为5%～10%的琼脂溶胶具有高粘度。琼脂的特性在很大程度上取决于琼脂的制造方法和所使用的原料。

琼脂是一种至少含有两种多糖的混合物。作为胶凝剂的琼脂糖，是由通过1→3苷键交替地连接的β－D－吡喃半乳糖(w=90%)和3,6－脱水－α－L－吡喃半乳糖(w=10%)重复单元组成的聚合物。也有报道认为琼脂是酸式硫酸酯的盐类，即上述结构中，约每10个β－D－吡喃半乳糖单元上CH_2OH—或CHOH—基团之一，与硫酸的一个或两个氢原子酯化，硫酸的其他氢原子被钙、镁、钾或钠取代。在琼脂中，糖醛酸的含量一般低于质量分数为1%或不含糖醛酸。

我国GB1975—80规定的琼胶质量指标如下(以质量分数计)：干燥失重≤22%，灼烧残渣≤5%，吸水力符合要求，水溶物≤1%，砷(以AS计)≤0.0001%，重金属(以Pb计)≤0.004%，淀粉合乎规定。表1－4－15列出美国药典(USP)和食品化学品法典(FCC)的琼脂质量指标。

表 1-4-15　USP和FCC的琼脂质量指标

质量指标		USP	FCC
微生物限量(沙门氏杆菌)		阴性	(一)
水分w/%	≤	20	20
总灰分w/%	≤	6.5	6.5
酸不溶的灰分w/%	≤	0.5	0.5
有机杂质w/%	≤	1	(一)
不溶性杂质w/%	≤	1	1(沸水)
砷含量/mg·kg^{-1}		3	3
铅含量/mg·kg^{-1}		10	10
重金属含量/mg·kg^{-1}		40	40
淀粉类杂质		不得检出	不得检出
明胶		不得检出	不得检出
吸水量/ml(最高)		75	75

溶液的流变性质　琼脂和类琼脂溶胶的粘度明显地受到琼脂原料和提取工艺的影响。若溶胶的pH值保持在4.5～9.0之间，琼脂溶胶的粘度值相对地恒定。而在pH值6.0～8.0之间时，离子强度和陈化时间对琼脂溶胶的粘度影响不大。在恒温时，只要胶凝一发生，其粘度将随时间的增加而增大。

琼脂溶胶的胶凝温度远低于凝胶的溶化温度，这是多糖类物质中，琼脂具有的独特性质。琼脂的很多方面的应用有赖于这种显著的温度滞后现象。不同原料制得的琼脂和类琼脂具有明显不同的胶凝温度，而且，几乎各自保持一定的温度范围。但来自丝状江蓠藻的类琼脂例外，随着季节性变化，原料成分的改变会引起胶凝温度相差20°C以上。琼脂糖溶胶的胶凝温度与其甲氧基含量有关。琼脂和琼脂糖是已知最强的凝胶形成剂之一，即使琼脂的浓度低至质量分数为0.04％，也可观察到胶凝作用。琼脂凝胶的熔化温度是琼脂浓度和平均相对分子质量的函数，含干琼脂质量分数为1.5％的琼脂和类琼脂凝胶的溶化温度在60～97°C之间。

配伍性　琼脂在中性pH值范围内，可与大多数多糖类的树胶和蛋白质配伍，在分散液混合时，不发生絮凝或明显的沉淀(Kino树胶除外)。若pH值接近3.0，热的琼脂与白明胶的分散液混合时，可以发生絮凝。

海藻酸钠和淀粉可降低琼脂的凝胶强度，而糊精和蔗糖则恰恰相反。刺槐豆胶对琼脂的凝胶强度具有显著的增效作用。掺合质量分数为0.15％的刺槐豆胶可使琼脂凝胶的破裂强度提高50％～200％。冰岛苔藓的提取物——地衣淀粉和羧乙基纤维素也有增效作用。白明胶、俄罗斯鱼胶，刺梧桐胶可轻度降低琼脂凝胶的破裂强度。在热的琼脂溶胶中加入甘油，山梨醇、烃烷基1,2,6－己三醇和大量盐时对琼脂凝胶破裂强度的影响不大。

用途　琼脂主要作为胶凝剂、乳化剂、分散剂、胶体稳定剂和絮凝剂。用于食品工业中。在医药工业中，琼脂主要用作悬浮分散剂，慢释放药物成膜剂、栓剂和外科用滑润剂、片剂的赋形剂以及遇水后的碎裂分散剂。在化妆品工业中，用于制备防止皮肤干裂的甘油啫喱和凝胶类制品，也可用作增稠剂，可与阿拉伯胶配伍使用，在乳化时，温度需保持在其胶凝温度以上(＞40°C)。在化妆品微生物检验中，琼脂用以制备培养基。细菌培养基级的琼脂必需含有一些金属和非金属(如硫、钠、钙、镁、钾、磷、铁、锰、锌、锶)。它也是极好的润滑剂。

安全性　琼脂ADI(每日允许摄入量)不作限制性规定(FAO/WHO1985):GRAS(一般公认为安全)(美国FDA § 184.1115,1985)。在化妆品中可安全使用，对皮肤无刺激作用和其他副作用。

市售商品　Merecol FA(Meer)；Agar(CNI)。

3. 黄蓍胶(Gum tragacanth)[1,2]

黄蓍胶是一种从豆粒黄蓍属的各种灌木树皮渗出物中提炼出的天然植物胶。主要产于南美洲和伊朗、希腊、叙利亚等国以及其他中亚地区。黄蓍胶又称黄芪胶或托辣甘树胶。

物理和化学性质　未经磨碎的黄蓍胶是平板状或薄片状，通常为弯曲的碎片或者直的或螺旋形扭曲的长条形断片，厚度为0.5～2.5mm。呈白色至浅黄色、半透明、角质组织，具有短裂痕。无臭，无味，口感粘滑。加热至50°C更易粉碎。

天然的黄蓍胶是含钾、镁、钙的多糖混合物，呈微酸性。经催化水解可得到D－半乳醛酸、D－半乳糖、L－岩藻糖、D－木糖、L－阿拉伯糖和L－鼠李糖。大多数研究者认为，黄蓍胶至少含有两种组分：一种是在水中可溶胀的黄蓍胶糖(约占$w=60\%\sim70\%$)，主要含有黄蓍胶酸的高聚物；另一种是在水中可溶的黄蓍糖，它是中性多糖，近期研究报告认为是阿拉伯半乳多糖。黄蓍胶平均相对分子质量为840000，其分子的伸展形成长度为4500(nm)、截面直径为19nm的螺旋形弯曲的带状结构。黄蓍胶具有由α－1,4－半乳糖醛酸基元组成的带电荷的主链，中性支链接枝在其上。黄蓍胶是阴离子型的聚电解质，它具有良好的表面活性，文献报道其HLB值为11.9。表1－4－16列出FAO/WHO和FCC(美国食用化学品法典)中黄蓍胶的质量指标。

表 1-4-16　　黄蓍胶的质量指标

指　　标	FAO/WHO,1983	FCC,1981
干燥失重/%	<16	—
硫酸盐灰分w/%	<4	—
酸不溶灰分w/%	<0.5	—
酸不溶物w/%	<0.2	—
糊精、琼脂、阿拉伯胶及其他树胶、刺梧桐树胶	阴性	—
砷含量(以As计)/$mg \cdot kg^{-1}$	<3	<3
铅含量/$mg \cdot kg^{-1}$	<10	<10
重金属含量(以Pb计)/$mg \cdot kg^{-1}$	<40	<0.004%(w%)
大肠菌群	1g样品中不得检出	—
总灰分w/%	—	<3.0
酸可溶性灰分w/%	—	>0.5
刺梧桐树胶试验	—	阴性
溶液的粘度η/Pa·s($w=1\%$)	—	>0.25

溶液的流变性质　质量分数为1%黄蓍胶溶液为假塑性流体，当切变速度增加时，其表观粘度下降；如降低切变速度，可逆地回复至原来的粘度。温度升高粘度降低，但冷却后，溶液几乎回复到原来的粘度，即说明温度升高不会引起分子降解。在pH值5～6范围，粘度最高，pH7以上开始下降；质量分数为1%醋酸的质量分数为1%黄蓍胶溶液保留21天，粘度保持稳定。黄蓍胶不溶于乙醇，于体积质量为60g/100ml乙醇的水溶液中不溶胀。不溶于冷水，易溶于沸水。

配伍性　黄蓍胶可与大多数胶相配伍。当它的溶液与其他胶溶液混合作用时，一般存在协同作用，即增加粘度或促进凝胶的生成，但它和阿拉伯胶的协同作用是使混合体系的粘度下降，并且能与柠檬油、鱼肝油、亚麻仁油和矿物油形成优质润滑的乳液。通常三价金属可使黄蓍胶沉淀。黄蓍胶水溶液遇醋酸铅、氢氧化钾、三氯化铁，氢氧化铜的氨溶液和十六烷基三甲基溴化铵将产生沉淀或形成浓稠的凝胶。黄蓍胶溶液可以长时间保存而不致于发生粘度的明显下降或微生物繁殖，主要原因是由于它含有左旋糖基元，而大多数细菌没有能力消化这些糖。一般使用苯甲酸和(或)苯甲酸钠、氯丁醇、对羟基苯甲酸甲酯和丙酯等作防腐剂。

用途　黄蓍胶主要用于食品工业，用作乳化剂、增稠剂、悬浮剂、粘结剂和流变性调节剂。制药工业中，用作增稠剂、片剂和丸剂的粘结剂、液体药剂的悬浮剂。在化妆品工业

中，主要用于牙膏配方中，作为增稠剂、悬浮剂、粘结剂和助乳化剂。调节牙膏的粘度、流变性和室温下的水合作用，这对牙膏的稳定性有较大的作用。也用于头发定型乳液，其湿粉作为增稠剂和悬浮剂，在化妆粉底制品中作为粘合剂。

安全性　黄蓍胶不会引起急性皮肤刺激和过敏。ADI未规定(FAO/WHO,1985)；GRAS(FDA,§184.1351,1985)。

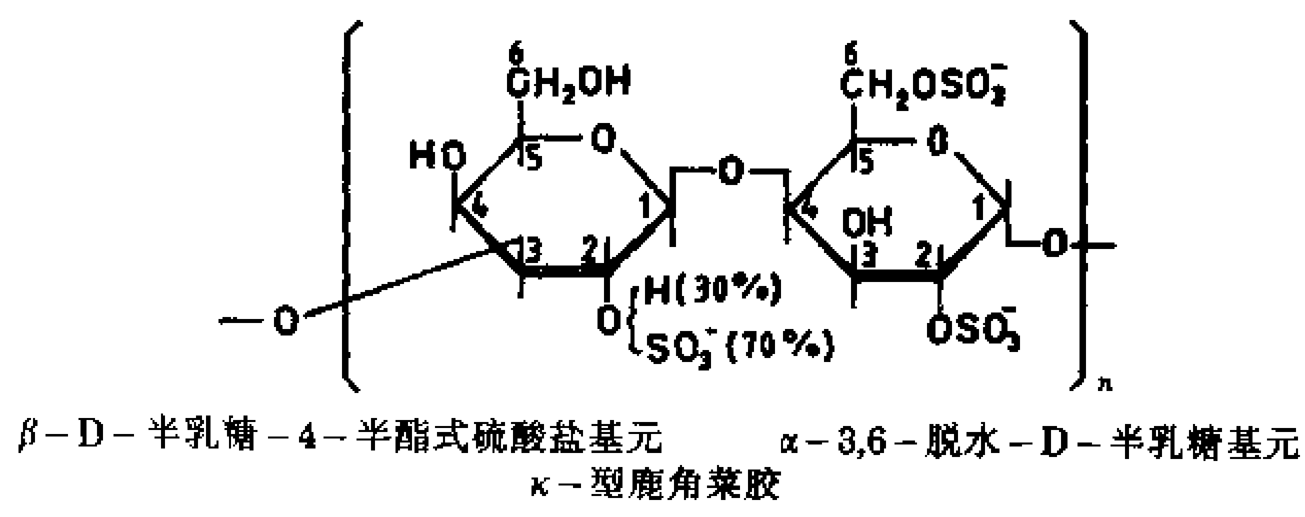
市售商品　Merecols(Meer);Tragacanti(CNI)。

4. 鹿角菜胶(Carrageenan)[12]

鹿角菜胶是存在于杉海苔科、苏里尔藻科、叶顶藻科和沙藻科的某些红海藻中的水溶性胶。这类植物经稀碱液加热萃取或热水萃取，用醇类沉淀，经滚筒干燥或冷冻而制得鹿角菜胶。鹿角菜胶又称角叉菜胶或卡拉胶。

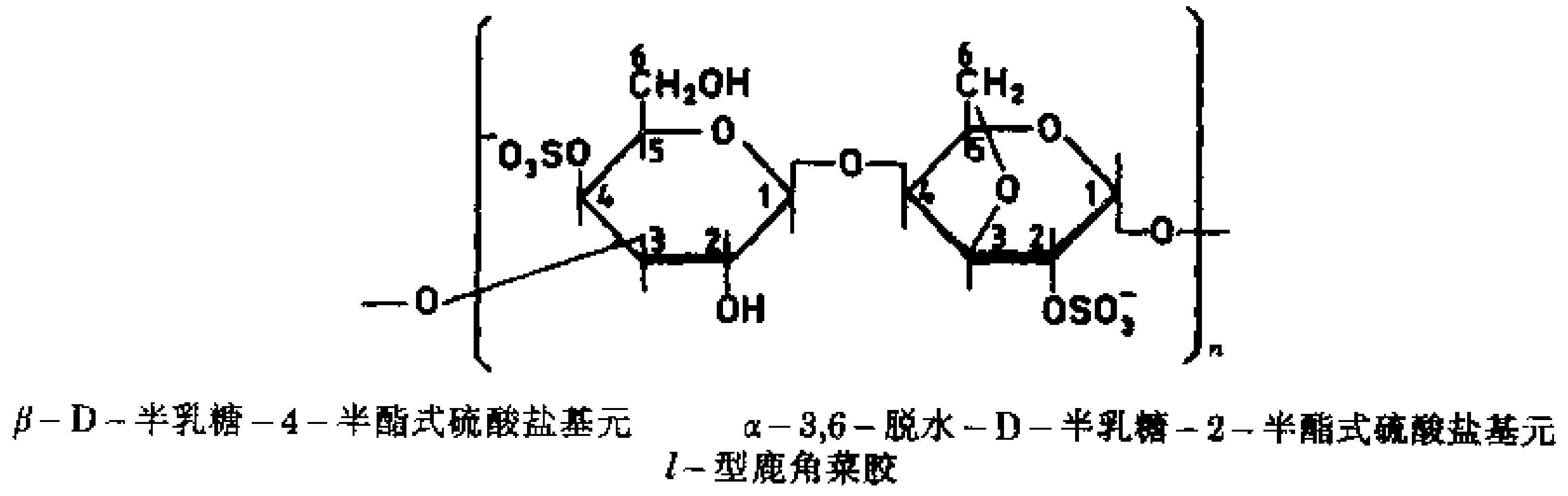
物理和化学性质　市售的鹿角菜胶是白色至淡棕色粉末，无臭或微臭。溶于热水(>75°C)，形成粘性透明或轻微乳白色的易流动溶液。不溶于有机溶剂，对可与水混溶的溶剂(如酒精、丙二醇、甘油和二甲基亚砜等)的容忍度取决于鹿角菜胶的相对分子质量和结构类型、阳离子的存在以及溶剂加入的方法。

所有的鹿角菜胶的结构特征都是由1,3苷键键合的β－D－吡喃半乳糖基元和1,4苷键键合的α－D－吡喃半乳糖基元交替地连接而成的线性多糖。β－D－吡喃半乳糖基元中，2和4位碳原子上的羟基可生成硫酸酯的盐。α－D－吡喃半乳糖基元中，2或6位碳原子上的羟基可生成硫酸酯的盐，2和6位碳原子上的羟基也可同时生成硫酸酯的盐，3和6位碳原子的羟基可失水，也可形成3,6－脱水－2－硫酸酯的盐。两种基元不同变体的组合连接构成多种结构的鹿角菜胶。为了方便起见，常用希腊字母来区别它们的化学结构，如κ、ν、μ、l、λ、θ和ξ－鹿角菜胶。市售的κ(Kappa)、l(Iota)和λ(Lambda)－鹿角菜胶是组成与上述结构相近的各种鹿角菜胶的混合物。κ－、l－和λ－型鹿角菜胶的结构如下：



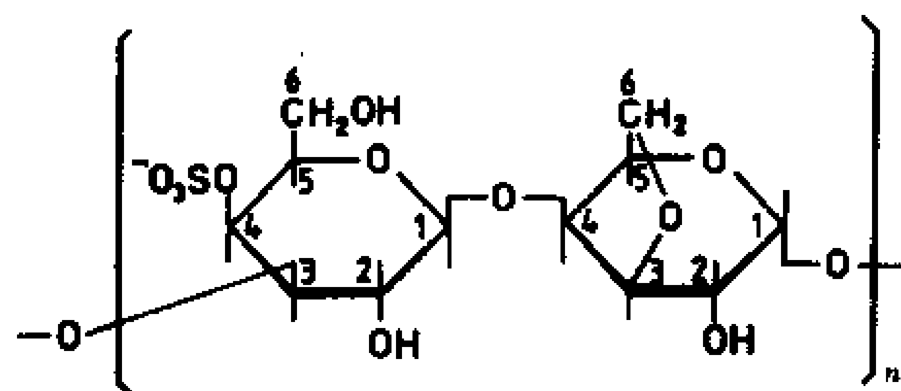
β－D－半乳糖－4－半酯式硫酸盐基元　　α－3,6－脱水－D－半乳糖基元

κ－型鹿角菜胶



β－D－半乳糖－4－半酯式硫酸盐基元　　α－3,6－脱水－D－半乳糖－2－半酯式硫酸盐基元

l－型鹿角菜胶



β－D－半乳糖基元(30%)　　α－D－半乳糖－2,6－双半酯式硫酸盐基元

β－D－半乳糖－2－半酯式硫酸盐基元(70%)

λ－型鹿角菜胶

几种鹿角菜胶某些性质是有差别的，使用时应加注意。表1－4－17列出κ、l和λ型鹿角菜胶的某些性质。

表 1-4-17　　几种鹿角菜胶的某些性质

鹿角菜胶的类型		κ－型	l－型	λ－型
溶解度	热　水	>70°C时溶解	>70°C时溶解	溶　解
	冷　水	钠盐溶解，钾、钙、铵盐由有限至高度溶胀	钠盐溶解，钙盐形成具有触变性的分散体系	所有的盐溶解
	有机溶剂	不　溶	不　溶	不　溶
凝胶作用	阳离子的作用	k^+引起最强的胶凝作用	Ca^{2+}引起最强的胶凝作用	不发生胶凝
	凝胶类型	脆性，发生脱水收缩	弹性，不发生脱水收缩	不发生胶凝
	与刺槐豆胶配伍	有协同增效作用	无	无
稳定性	中性或碱性pH	稳　定	稳　定	稳　定
	酸性(pH＝3.5)	加热时加速分解，凝胶态稳定		水　解
混　溶　性		除阳离子型水溶性胶以外，一般与非离子性、阴离子性水溶性胶可混溶		

鹿角菜胶的质量指标(FAO/WHO，1984)：干燥失重<12%，总灰分质量分数(干基)15%～40%，酸不溶性灰分质量分数<20%，硫酸盐质量分数(以SO_4计，干基)15%～40%，砷(以As计)<3mg/kg，铅<10mg/kg，重金属(以Pb计)<40mg/kg，残留溶剂质量分数<1%，质量分数为1.5%溶液粘度(75°C)<5mPa·s。

溶液的流变性质　鹿角菜胶是一种典型的形成高粘度的溶液。其粘度大小取决于浓度、温度、其他溶质的存在、鹿角菜胶的类型及其相对分子质量的大小(市售鹿角菜胶的标准数均相对分子质量$\overline{M}_n$约为2000000)。它的溶液粘度随浓度增加呈指数变化的规律增加，当粘度低于0.1000Pa·s时，其流变性接近于牛顿型液体。当浓度增加或相对分子质量增大时，溶液呈假塑型流体(切变稀化)。温度升高，粘度下降，其变化也符合指数规律。κ和l－型的鹿角菜胶的热溶液冷却时，能形成凝胶。这些凝胶具有热可逆性，即加热溶化，冷却时又形成凝胶。鹿角菜胶凝胶的溶化温度比溶胶的胶凝温度高，这种温度的滞后现象的温

差大小仅仅取决于鹿角菜胶的结构类型:对κ－型为10～15°C,l－型约为5°C。有胶凝作用的阳离子浓度变化对胶凝温度和凝胶的溶化温度均有影响。

配伍性　在pH值低于蛋白质的等电点时，它们就能形成不溶性的络合物，如pH＝4时，白明胶与鹿角菜胶形成沉淀。常用的杀菌剂季铵盐将定量地沉淀鹿角菜胶。κ－和λ－型可溶于高浓度的糖溶液，而l－则少量的溶解。另一方面，l－和λ－型可溶于浓盐溶液，而κ－型则不溶而被析出。乙醇的浓度超过质量分数为30％～40％将引起鹿角菜胶的沉淀，但λ鹿角菜胶的钠盐例外，乙醇的浓度即使质量分数超过50％仍可有限地溶解它。过量的钾离子和铵离子会引起κ－型鹿角菜胶液收缩。钙离子和其他二价离子对鹿角菜胶的胶凝温度和凝胶溶化温度均有影响。

用途　鹿角菜胶主要用于食品工业。在制药和化妆品工业中，用于牙膏作为粘结剂，悬浮剂，改善其贮存和使用的稳定性，其用量质量分数为0.8％～1.2％;在洗涤剂和雪花膏中用作赋形剂，提供润滑和柔软性;还用作抗菌剂和矿物油乳液用的悬浮稳定剂。

安全性　ADI不作规定(FAO/WHO，1985);其钠盐的LD_{50}约5.1～6.2g/kg(大鼠，混入w＝25％玉米油乳浊液，经口)。GRAS(FDA，§172.620，1985)。不会引起急性皮肤刺激和过敏。

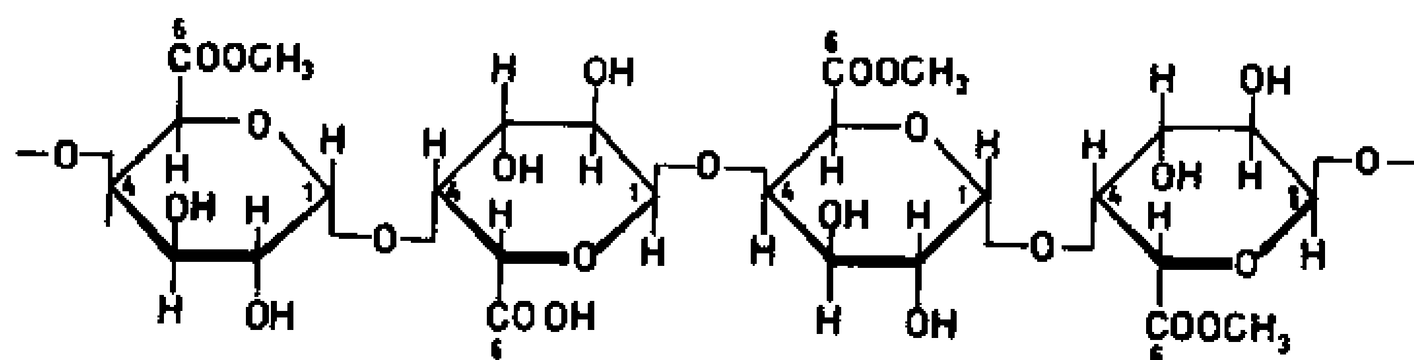
市售商品　Merecol　RCS(Meer);Carragel(κ,λ－型)，Caomix(κ－型)，Stabmix，Irgel(λ－型)，GelamixCD(λ－，l－，μ－型)，GelamixL(λ－型)(CNI)。

5. 果胶(Pectin)[1,2]

果胶是含糖果实的细胞间的介质的重要结构多糖。它是由苹果皮渣(含果胶干基w＝10％～15％)、柑桔果皮(含果胶干基w＝20％～30％)和向日葵托盘及杆为原料，经加工精制而成。

物理和化学性质　市售的果胶是白色或带黄的淡灰色或淡棕色、粗的或细的粉末，稍带酸味，其味稍甜。溶于水和甘油，不溶于醇、醚和碳氢化合物等有机溶剂。

果糖是以部分甲酯化的α(1,4)－D－半乳糖醛酸为主链结构单元的线性多糖，残留的羧基单元以游离酸的形式或形成铵、钾、钠和钙等盐。少量的D－木糖、L－阿拉伯糖和D－半乳糖等可能存在于侧链或作为伴随共存的中性多糖的结构单元。聚半乳糖醛酸可被甲基部分酯化，而其自由羧基可部分地用钠、钾或铵离子中和。甲氧基化的半乳糖醛酸与半乳糖醛酸基元总数之比称为甲氧基化度(简写为DM)，它对于果胶的性质，特别对溶解度及与其直接相关的胶凝所需的条件有重要的影响。高甲氧基化果胶分子的部分链节的结构如下:



高甲氧基化果胶分子的部分链节(DM＝75％)

通常，按照甲氧基化度(或酯化度)将果胶分类。甲氧基化度大于50％(即甲氧基含量约

大于7.5%)为高甲氧基化(HM)果胶，甲氧基化度小于50%为低甲氧基化(LM)果胶。两类果胶形成凝胶的历程是不同的。HM果胶要求可溶性固体(如糖类)含量质量分数为大于55%，pH值在3附近才会生成热不可逆的凝胶。LM果胶要求存在控制量的钙离子才能形成热可逆凝胶，但对糖和酸的含量没有要求。用萃取法从天然原料获得的果胶，其最高DM值大约为75%，DM值越高胶凝温度越高，胶凝时间越短。表1－4－18列出果胶的质量指标。

表 1-4-18 果胶的质量指标

指标	GB, 246—85	FAO/WHO, 1984	FCC, 1981
胶凝度 高酯果胶	130±5	—	150±5
低酯果胶	—	—	100±5
干燥失重w/%	<12	<12	<12
总灰分w/%	<7		<10
pH值	2.8±0.2	—	—
砷含量(以As计)/mg·kg^{-1}	<2	<3	<3
重金属含量(以Pb计)w/%	<0.0015	—	
酸不溶性灰分w/%	—	<1	<1
高酯果胶的酯化度/%	—	—	>50
低酯果胶的酯化度/%	—	—	<50
低酯果胶的酰胺化度(总羧基)/%	—	<25	<40
铅含量/mg·kg^{-1}	—	—	<10
总半乳糖醛酸w/%	—	>65	>70
二氧化硫含量/mg·kg^{-1}	—	<50	—
甲醇、乙醇和异丙醇单项或总含量w/%	—	1	—
含氮量w/%	—	<2.5	—
铜含量/mg·kg^{-1}	—	<50	—
锌含量/mg·kg^{-1}	—	<25	—
硫酸甲酯钠w/%	—	—	0.1

溶液的流变性质　果胶的平均相对分子质量约为50000～180000。果胶和其他植物胶相比较，其溶液的粘度较低。果胶的稀溶液的流变特性近似于牛顿型流体。当果胶浓度增加或加入钙离子时，就变成假塑性流体。HM果胶在质量分数为0.3%的低浓度下开始形成凝胶；果胶含量大于质量分数为1.0%时，凝胶比较粘，但它从未达到过琼脂凝胶的标准稳定性，也没有动物凝胶的弹性。HM果胶凝胶是热不可逆的，但只要不搅动，浓的果胶凝胶是耐热的。LM果胶凝胶，在低钙浓度下是软而粘和几乎透明的，也不会脱水收缩；在含钙量较高时，变为硬而脆和不透明，有较强的脱水收缩倾向。LM果胶凝胶是热可逆的，胶凝和再溶化温度取决于钙的浓度，pH值、果胶类型和可溶性固体的含量。

配伍性　果胶是一种多糖醛酸，在中性pH值以下，分子链带负电。果胶的pH值约是

3.5。果胶与带正电荷的大分子反应，如蛋白质分子，在pH值低于蛋白质的等电点时，会生成沉淀，但添加盐类可防止反应发生。

用途　果胶主要用于食品工业。在化妆品工业中，主要用作乳化制品的稳定剂，用于化妆水、面膜和酸性牙膏的粘结剂。

安全性　ADI不作规定(FAO/WHO，1985)，GRAS(FDA，§ 184，1588，1985)。果胶对皮肤不会引起急性刺激和过敏。临床试验证明，果胶有助于伤口复原，诱发天然防御机能，推荐稠果胶用于褥疮和溃疡。

市售商品　各国果胶牌号很多，此处不作介绍。国产果胶(上海试剂二厂、广东汕头香料厂、四川成都香料厂、浙江黄岩九峰化工厂)。

6　印度树胶(Indian gum)[1,2]

印度树胶是由使君子科或榆绿木属树杆所渗出的粘液经干燥粉碎而得。主要产于印度和斯里兰卡。印度树胶也称茄替胶(Gum Ghatti)

物理和化学性质　市售印度树胶是灰色至红灰色粉末。几乎无臭和无味。天然印度树胶组分中有90％物质可分散于水，形成胶体溶液，可分散部分的相对分子质量约12000。

印度树胶在自然界中以钙－镁盐形式存在。它是酸性多糖类，由L－阿拉伯糖、D－半乳糖、D－甘露糖、D－木糖和D－葡萄醛酸按10：6：2：1：2摩尔比组成的复合多糖，此外，还含有少量(少于$w=1\%$)6－脱氧己糖。相对分子质量约为20000。现已证明，印度树胶含有1,6－苷键键合的β－D－吡喃半乳糖的基元的主链。其质量指标(FAO/WHO,1980,暂定)：干燥失重≤14％，总灰分质量分数≤6％，酸不溶性灰分质量分数≤1.75％，砷(以As计)≤3mg/kg，铅≤10mg/kg，重金属(以Pb计)≤40mg/kg。

溶液的流变性质　印度树胶质量分数为5％或更大浓度的水溶液为粘稠的分散体系，它是触变性的非牛顿型流体。其溶液的粘度比相同浓度的刺梧桐树胶低，但比阿拉伯树胶高，它不具有剪切的稳定性。印度树胶分散于质量分数为25％的乙醇溶液中可得到较高表观粘度的溶液，但它不溶于质量分数为95％的乙醇。约在pH值8.0时，粘度最高。印度树胶乳化能力远优于阿拉伯胶，但粘合性与阿拉伯胶相近。印度树胶不形成真正的凝胶，它所形成的膜易溶，性脆。

配伍性　印度树胶与下列试剂不生成沉淀(试剂浓度均以质量分数计)：20％醋酸铅溶液、10％氢氧化钾溶液、5％三氯化铁溶液、4％四硼酸钠溶液，Stokes酸性硝酸汞试剂、饱和硫酸铵溶液和2％木瓜蛋白酶溶液。与碱式醋酸铅生成半透明絮状沉淀。4体积乙醇/1体积水溶液与印度树胶溶液形成细的絮状的无粘性的沉淀。与质量分数为2％的明胶溶液生成沉淀。

用途　主要用于食品工业中，作为阿拉伯胶的代用品和粘度调节剂，制备各类糖浆。在化妆品和洗涤用品工业中，印度树胶是油脂和蜡的水乳液的很好的乳化剂。

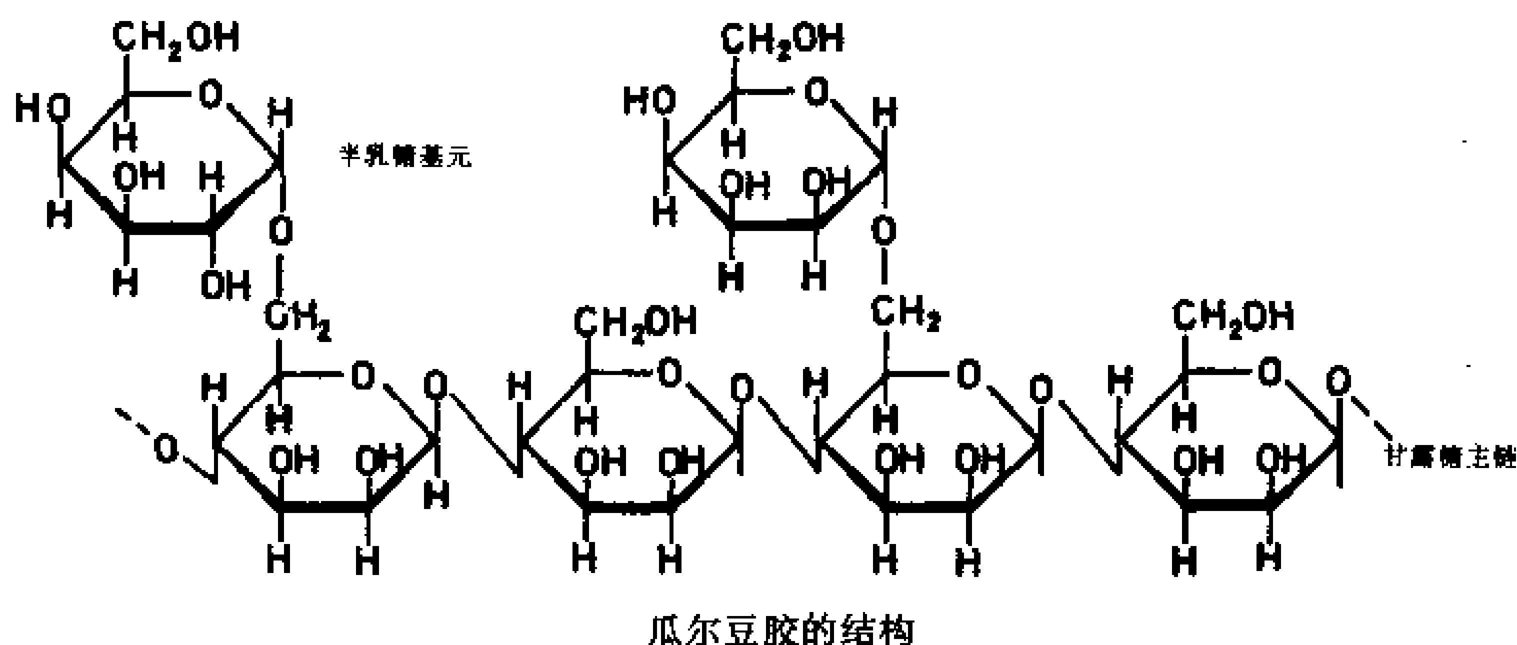
安全性　ADI未规定；GRAS(FDA § 184,1333,1985)。

市售商品　Mereco I(Meer)。

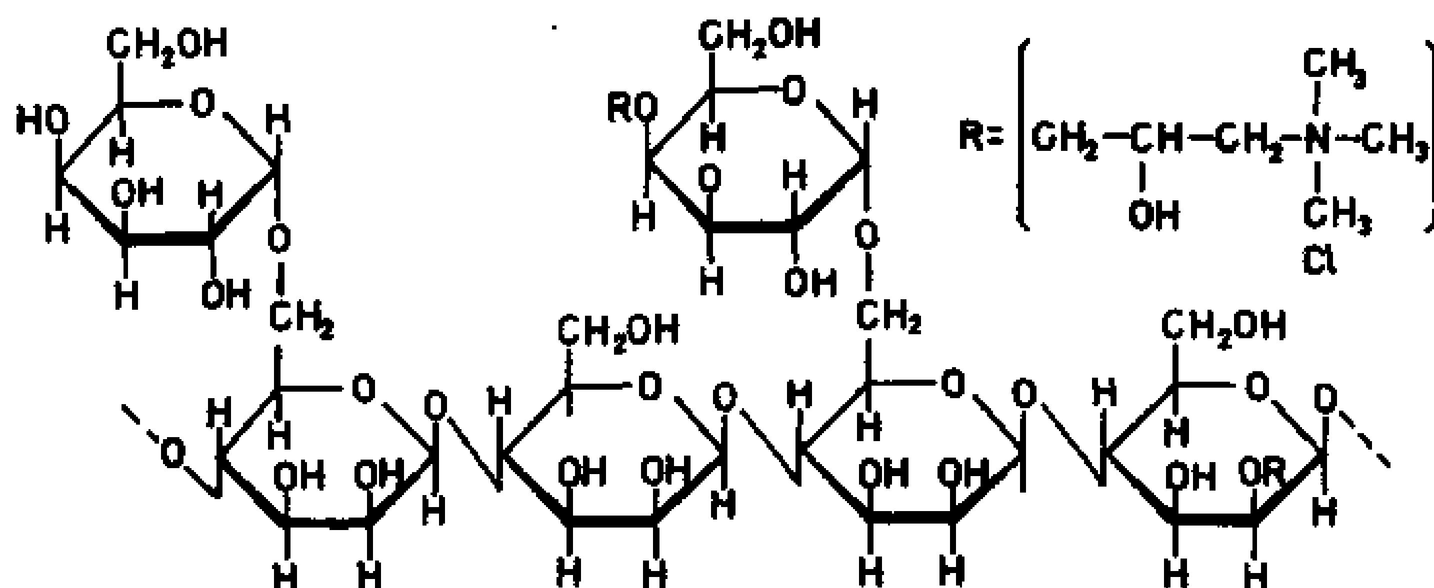
(二) 聚甘露糖类水溶性聚合物

1. 瓜尔豆胶及其衍生物(Guar gum and its derivatives)[23~26]

结构式



瓜尔豆胶的结构


瓜尔豆胶羟丙基三甲基氯化铵的结构

瓜尔豆胶是由豆科植物瓜尔豆(Cyamopsis teragonolobus)的种子去皮、去胚芽后的胚乳部分，经干燥粉碎后加水，进行加压水解后用质量分数为20％乙醇溶液沉淀，离心分离后干燥、粉碎而制得。近年来，瓜尔豆胶已被进一步加工成为羧甲基型阴离子、羟烷基型非离子和季铵盐型阳离子衍生物，这些衍生物的用途广泛，它们的数量和重要性正在迅速地增长。瓜尔豆作为印度和巴基斯坦次大陆地区的食用作物已培育数百年了，在美国东南部也已栽培成功。

物理和化学性质　市售的瓜尔豆胶是白色至浅黄褐色自由流动的粉末，几乎无臭、无味。它能分散在热或冷的水中形成粘稠液，质量分数为1％水溶液的粘度约3～5Pa·s，为粘度较高的天然胶。加热瓜尔豆胶溶液可以缩短达到它的最高粘度所需的时间。瓜尔豆胶可用有限的浓度溶解于与水混溶的溶剂(如乙醇、二甲基甲酰胺和二甲亚砜等)。瓜尔豆胶溶液通常是混浊的，混浊度主要是由胚乳不溶物所引起的。瓜尔豆胶衍生物在溶液中能够表现出明显不同的溶解度和透明度，并且，对与水相溶的溶剂的容忍度较大。瓜尔豆胶平均相对分子质量200000～300000。

瓜尔豆胶基本上是由β－D－吡喃甘露糖基元组成的直主链(1,4苷键连接)，单个的α

$-D-$半乳糖(1,6-苷键连接)均匀、间隔地接枝在主链上形成的多糖，$\beta-D-$吡喃甘露糖和$\alpha-D-$半乳糖比例为2∶1。瓜尔豆胶的质量指标(FAO/WHO,1977):干燥失重≤15%，总灰分质量分数≤1.5%，酸不溶物质量分数≤7%，硼酸盐不得检出，蛋白质质量分数≤10%，淀粉试验不得检出，砷(以As计)≤3mg/kg，铅≤10mg/kg，重金属(以Pb计)≤20mg/kg。

瓜尔豆胶可进行羟烷基化和季铵化反应，生成一系列衍生物。在化妆品应用较广的是羟丙基瓜尔豆胶(Hydroxypropyl Guar)和瓜尔豆胶羟丙基三甲基氯化铵(Guar Hydroxypropyl trimonium Chloride)[26]。羟丙基瓜尔豆胶除具有瓜尔豆胶一般特性外，其水溶解度和溶液的透明度以及乙醇的忍耐度都有很大的改进，电解质配伍性也有所扩展。瓜尔豆胶羟丙基三甲基氯化铵是阳离子型瓜尔豆胶，它是完全溶于水和乙醇，呈透明的溶液。市售阳离子瓜尔豆胶Hi-Care1000(Meyhall Chemical AG)是白色至淡黄色粉末。一般分为高粘度如Jaguar C-13-S、C-14-S(Meyhall Chemical AG)，粘度3200～3500mPa·s(25°C，$w=1\%$溶液)；中粘度如Jaguar C-17，粘度2000mPa·s；低粘度如Jaguar C-15，粘度为125mPa·s。它们都是优良的头发和皮肤调理剂。

溶液的流变性质　瓜尔豆胶是目前已知的最高效的水增稠剂之一。瓜尔豆胶及其衍生物都是非牛顿型液体，属假塑性的流体。加热时，它们的溶液会可逆变稀，如在高温下保持较长时间时，会发生不可逆降解。羟烷基化后可防止加热降解。瓜尔豆胶及其衍生物最常使用的浓度为质量分数1%以下。高粘度产品在此浓度时是浓稠溶液，粘度可高达3000～5000mPa·s($w=1\%$溶液，25°C)。瓜尔豆胶溶液的表观粘度随着切变速度的增加而下降，在一般切变速度条件下，其分子结构是可以通过高的切变而不会使分子结构降解，但当用泵传送时，可能产生不可逆降解。这样的分子结构的破坏与切变力的等级和作用时间有关。分散于冷水中的瓜尔豆胶约2h后呈现很强的粘度，以后粘度逐渐增大，24h达到最高点，加热则迅速达到最高粘度。粘稠力为淀粉糊的5～8倍。水溶液($w=1\%$)呈中性(pH 5～7)。pH6～8粘度最高，pH值10以上则迅速降低。pH6.0～3.5范围内随pH值降低，粘度也降低。pH3.5以下粘度又增大。

配伍性　瓜尔豆胶可与游离的硼酸根离子进行反应，这个反应在pH改变时是完全可逆的。当溶液呈碱性时，瓜尔豆胶与硼酸根反应生成凝胶，而当pH降到7以下时，又重新成溶液。瓜尔豆胶对某些无机阳离子也有强烈的反应，例如在碱性条件下，加入高浓度钙盐会引起凝胶生成。一般来说，瓜尔豆胶与多价阳离子反应，往往产生沉淀和不稳定的、无用的胶体。瓜尔豆胶的衍生物的配伍性比瓜尔豆胶要好。瓜尔豆胶与黄原胶复配可增加其粘度和提高其酸性溶液的稳定性；与明胶复配可提高其凝胶的熔点，赋予复配物良好的结构，口感和外观；与淀粉复配可增加其粘度和提高其酸性溶液的冷热稳定性。

用途[25]　瓜尔豆胶主要用于食品工业、纺织印染、造纸工业和矿业。瓜尔豆胶的衍生物在化妆品工业已开始得到较广泛的应用。瓜尔豆胶用作牙膏的增稠剂和粘结剂。羟丙基瓜尔豆胶和瓜尔豆胶羟丙基三甲基氯化铵都是多功能的调理剂，配伍性比瓜尔豆胶好。特别是瓜尔豆胶羟丙基三甲基氯化铵，它是阳离子型的水溶性聚合物，它有很好的发泡和稳泡的作用、抗静性作用、润滑作用和对角蛋白的亲合作用。在护发制品中，它可赋予头发光泽和良好的观感及手感。在护肤制品中，低浓度使用时就可降低洗涤剂对皮肤的刺激性和

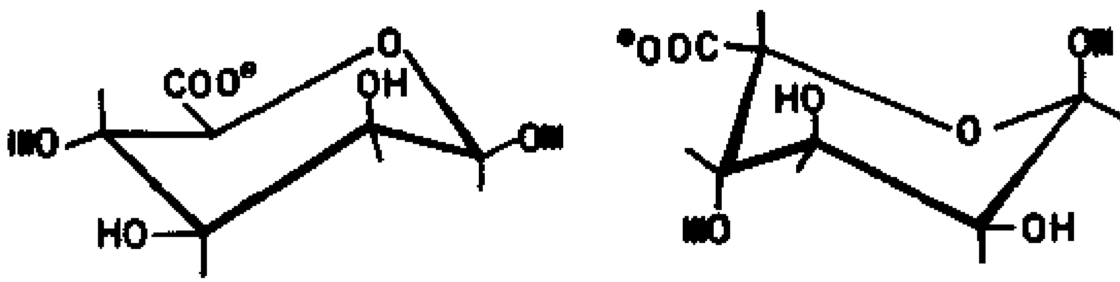
保护角蛋白不受损伤，使皮肤平滑，减少皮肤中天然脂质的损失，增加皮肤的柔软度，抵消肥皂使皮肤pH值升高而引起对皮肤的刺激性，并具有抗刺激和消炎作用。

安全性　瓜尔豆胶:ADI未规定;GRAS(FDA § 184.1333,1985)。瓜尔豆胶羟丙基三甲基氯化铵:经动物试验证实为无毒，特别在化妆品使用浓度质量分数为0.5%～0.8%范围内，更是安全的。

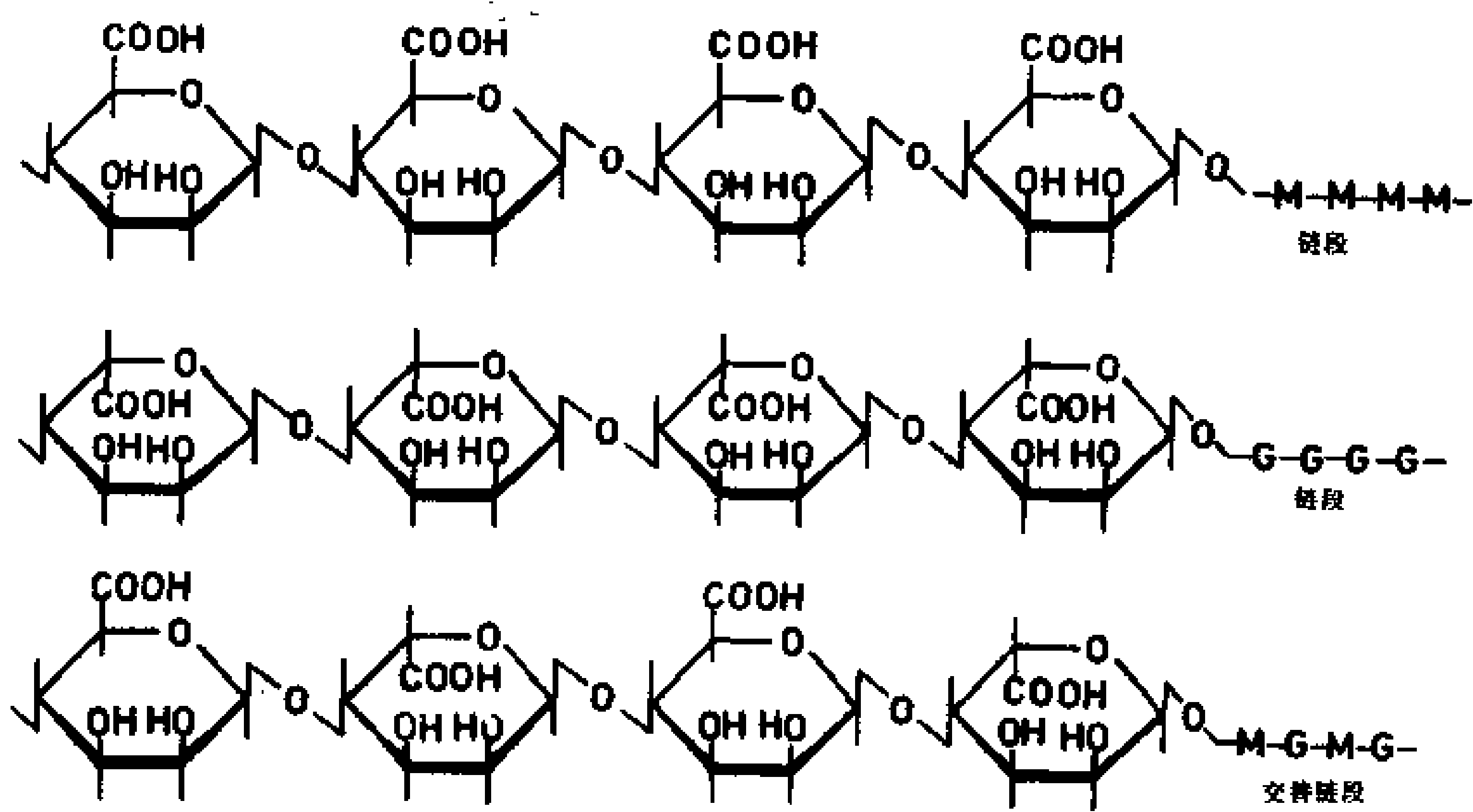
市售商品　瓜尔豆胶:Burtonite VTE(Burtonite);Jaguar Gum#124，A-20-D,Plus(Celanese)。羟丙基瓜尔豆胶Jaguar HP-8,HP-60,HP-120(Meyhall Chemical AG)。瓜尔豆胶羟丙基三甲基氯化铵:Jaguar C-13-S，C-14-S，C-15，C-17,C-162;Hi-Care1000(Meyhall);Guar-C3600(上海高维系统化优化公司)。

2. 海藻酸和海藻酸盐(酯)(Alginic acid and alginates)

结构式



甘露糖醛酸的构型(M)　　古洛糖醛酸的构型(G)



海藻酸中聚合物的链段结构

海藻酸是由各种海藻(如海带、巨藻等)用稀盐酸的酸性水洗涤，以除去所附着的碘、甘露醇、食盐、昆布氨酸、岩藻质等，然后，用氢氧化钠或碳酸钠溶液搅拌提取而得。海藻酸盐(酯)包括海藻酸钠、钾、铵和钙盐及海藻酸丙二醇酯等。

物理和化学性质　海藻酸是白色至黄色纤维状颗粒及粉末。无臭，无味，或有轻微的

特殊气味和味感。不溶于水，易溶于碱性溶液，不溶于有机溶剂。质量分数为3％水悬浮液的pH值为2.0～3.4。遇钙盐沉淀，其钠、钾、镁盐溶于水。

海藻酸钠是白色至浅黄色纤维状粉末或粗粉。几乎无臭、无味。溶于水形成粘稠胶体溶液。不溶于体积分数为30％以上的乙醇溶液、氯仿和乙醚等有机溶剂。其平均相对分子质量4800～185000。

海藻酸丙二醇酯是白色至浅黄色纤维状粉末或粗粉。几乎无臭、无味，溶于水形成粘稠的胶体溶液。溶于稀有机酸溶液，可溶于体积分数为60％以下乙醇的水溶液。表1－4－19列出海藻酸和海藻酸盐的质量指标。

表 1-4-19　　海藻酸和海藻酸盐的质量指标

指　标	海藻酸钠		海藻酸	海藻酸丙二醇酯
	GB1976－80	FAO/WHO,1977	FAO/WHO,1977	FAO/WHO,1977
pH值	6.0～8.0	6.0～8.0	—	—
水不溶物(以干基计)w/％	≤3.0	≤1	≤1[NaOH不溶物(干基)]	≤0.2
透明度	合乎规定	—	—	
粘度η/Pa·s	≥0.15	—	—	
干燥失重w/％	≤15	≤15	≤15	≤20
硫酸盐灰分w/％	30～37	—		≤10[灰分(干基)]
重金属含量(以Pb计)/mg·kg^{-1}	≤40	≤40	≤40	≤40
铅(Pb)含量w/mg·kg^{-1}	≤4	≤10	≤10	≤10
砷含量/(以As计)w/mg·kg^{-1}	≤2	≤3	≤3	≤3
产生的CO_2含量(相当于海藻盐的含量)	—	18％～21％(当量222.0)	20％～23％相当于以干基计海藻酸含量91％～104.5％(当量200.00)	—
磷酸盐	—	不得检出	—	—

海藻酸是由聚甘露糖醛酸链段、聚古洛糖醛酸链段和这两种糖醛酸的交替链段按不同比例构成的高相对分子质量的线性糖醛酸。不同海藻类制得的海藻酸三者的比例是不同的，比例变化范围也较大，其性质也有差别。甘露糖醛酸，古洛糖醛酸及其组成的链段的结构如上述结构式所示。糖醛酸可与碱反应生成盐，也可与醇类反应生成酯。

溶液的流变性质　海藻酸钠的流变性质依赖于溶液的浓度、相对分子质量(聚合度)、温度、pH值、多价螯合剂和单价盐存在。质量分数为25％的中等粘度的海藻酸钠溶液在切变速度10～10000s^{-1}范围时呈假塑性。质量分数为0.5％的海藻酸钠溶液在低切变速度(1～100s^{-1})时呈牛顿型流体。浓度为质量分数3％的海藻酸丙二醇酯溶液在大范围切变速度时具有切变稀化性。然而，浓度为质量分数1％或更低的海藻酸丙二醇酯在切变速度低于100s^{-1}时，其粘度差不多是恒定的。当温度升高时，海藻胶溶液的粘度就降低。假如，高温不是长时期地持续下去，这种粘度下降是可逆的，长时间加热后会导致热解聚作用。添加非水溶剂或增加能与水相混溶的溶剂的量(如乙醇、乙二醇或丙酮)会提高溶液的粘度，并最终导致海藻酸盐的沉淀。质量分数为1％中等粘度的海藻酸钠溶液的最大溶剂容许量(溶剂浓度以质量分数计)：乙醇20％、甘油70％、丙二醇40％、丙酮10％。质量分数为

1%高粘度的海藻酸丙二醇酯的最大溶剂容许量(溶剂浓度以质量分数计):乙醇20%、甘油70%、丙二醇40%、丙酮30%。含有一些残留钙的海藻酸钠pH值达到3.0～4.0之间，粘度不增加，pH值为5.0时增加其粘度;在pH值为11.0左右则是不稳定的;若钙完全被多价螯合剂络合，低相对分子质量的海藻酸钠在pH值低至3.0时仍然是稳定的。海藻酸丙二醇酯要到pH值低于3.0时才凝结为冻胶;pH高于7.0就皂化;当pH值达到10时，它的长期稳定性是很差的;在更高的pH值下，由于解聚作用而使其失去粘性。

海藻胶可与大多数多价阳离子反应(镁除外)发生交联。随着多价阳离子的含量增加，海藻胶溶液变稠，然后，形成凝胶，最后，产生沉淀物。钙含量对海藻酸盐产生的冻胶的性质有很大的影响，钙络合物含量增加，可使凝胶的刚性降低;加入的钙量减少，生成凝胶较软;钙量太多则生成颗粒状凝胶。可溶性海藻酸盐量的增加，可生成坚固的凝胶。海藻酸盐的粘度越高，所得的凝胶越脆。单价盐可降低稀海藻酸钠溶液的粘度。

配伍性　一般情况下，海藻酸钠和有机铵类阳离子反应生成不溶的加合物。除季铵化合物外，海藻酸盐和很多通用的防腐剂具有可混溶性，如联苯酚钠(w=0.005%～0.1%)，甲醛(w=0.1%～1%)，对羟基苯甲酸甲酯(w=0.5%)。海藻酸盐可以和很多合成或天然水溶性聚合物相混溶，如聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚丙烯酸/聚丙烯酸酯共聚物、瓜尔豆胶、黄蓍胶、羟丙基甲基纤维素和刺槐豆胶。海藻酸盐也可与一些表面活性剂匹配使用，如十二烷基醇硫酸酯三乙醇胺盐、聚氧乙烯壬基酚醚。此外，还可与一些乳胶、有机溶剂、酶、增塑剂和无机盐配伍[1]。

用途　海藻酸盐制成胶体有保持水分作用、胶凝作用、乳化作用和稳定作用，主要用于食品工业。在化妆品工业中，海藻酸钠在发类制品被用作增稠剂和稳泡剂、护肤乳液的乳化稳定剂、牙膏的粘结剂，啫喱型制品的胶凝剂和面膜的成膜剂。海藻酸丙二醇酯用途与海藻酸钠相近，由于它的酸性溶液在pH=3.0附近时仍不生成凝胶，所以，可供酸性化妆水作悬浮剂和稳定剂。

安全性　海藻酸钠:FAO/WHO(1984)的有关规定，同海藻酸钾。LD_{50}>5g/kg(大鼠，经口);ADI　0～25mg/kg(FAO/WHO，1984)。GRAS(FDA §184.1724,1985)。海藻酸丙二醇酯:ADI　0～25mg/kg(以海藻酸计，FAO/WHO，1984)。GRAS(FDA §172.858,1985)。海藻酸盐不会引起急性皮肤刺激和过敏。无毒，可安全使用，并对皮肤有滋润作用。

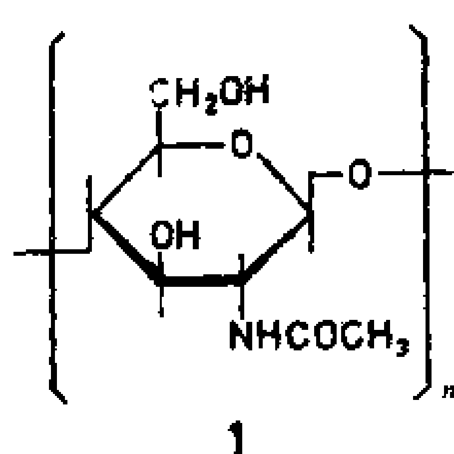
市售商品　海藻酸:Merecol　FAL(Meer);Kalacid(Kelco);Satialgin　H8(Edward Mendell)。海藻酸钠:Merecol RB(Meer);Algum S151600、S160、S500/T150，Satialgine (Edward　Mendell);Kelco－Gel,Kelcosol,Kelgin　F,HV(Kelco);国内产品(辽宁大连水产养殖公司，山东青岛第二海水养殖场，江苏赣榆县七二化工厂，福建涵江县浦田化工厂)。海藻酸丙二醇酯:Merecol R(Meer);Kelcoloid(Kelco)。

(三) 聚氨基葡糖类水溶性聚合物

聚氨基葡糖类水溶性聚合物包括甲壳质衍生物(Chitin)、脱乙酰壳多糖(Chitosan)和粘多糖(Mucopolysaccharides)。

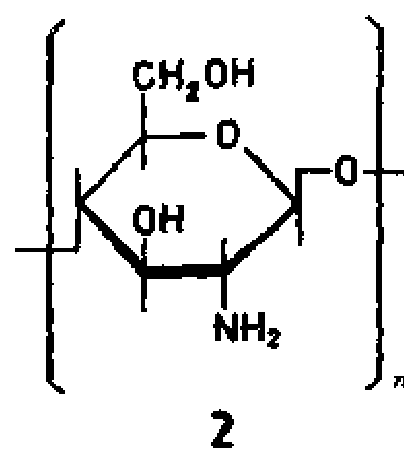
1. 甲壳质衍生物和脱乙酰壳多糖[27～29]

结构式



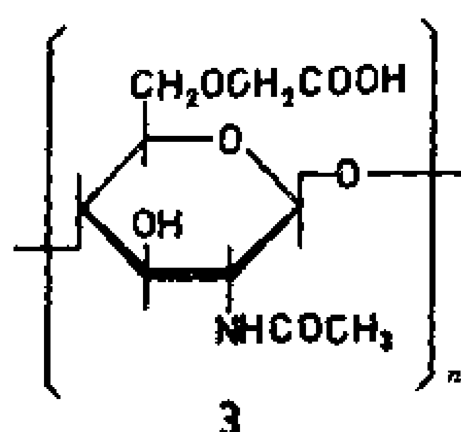
1

甲壳质



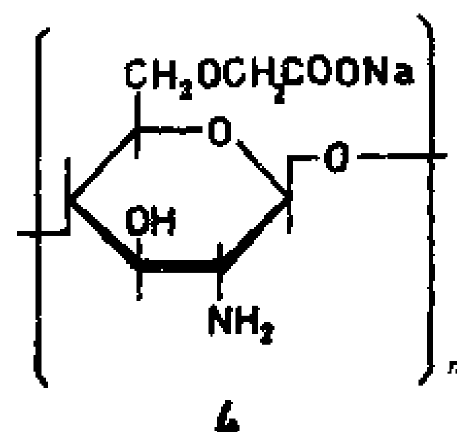
2

脱乙酰壳多糖



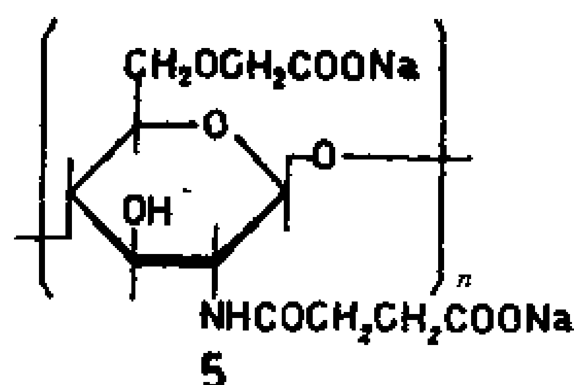
3

羧甲基壳质

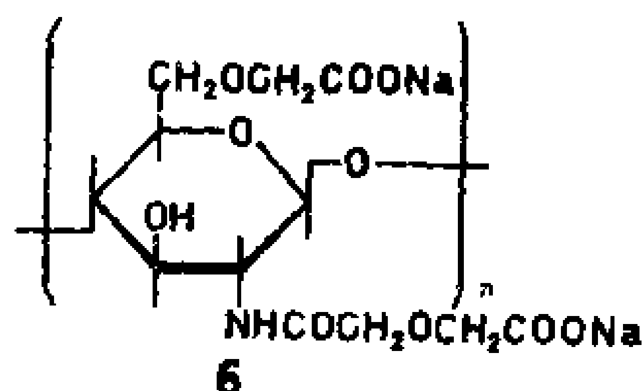


4

6－o－羧甲基壳聚糖



5



6

壳聚糖二元羧酸酯

甲壳质是一种聚氨基葡糖，广泛存在于菌藻类到低等动物的一种高相对分子质量的多糖，它是龙虾和蟹壳的主要成分。其生物合成量大约每年几十亿吨左右，它是一种仅次于纤维素的最丰富的生物聚合物。虽然，有关壳聚糖的报道最早见于上一世纪的文献，它在化妆品和医药领域中的应用的实验研究已有几十年的历史，但它们的制备和在工业上的应用仍受到限制，与其资源的丰度相比，它几乎未被利用。约在1970年，日本开始生产壳聚糖，目前，美国也有工业生产规模，我国也正在研究开发和小规模生产。1983年，Odier确定了甲壳质的组成和结构，确定甲壳质和透明质酸同属聚氨基葡糖。松村秀一等着眼于与透明质酸分子结构类似的自然界大量存在的壳质，用化学处理法，合成了一系列壳质及壳聚糖衍生物，并对它们的保湿、吸湿性进行探讨，找出保湿性和吸湿性与透明质酸相近的代用品。

物理和化学性质　甲壳质是聚$\beta-(1\rightarrow4)-N-$乙酰－2－氨基－2－脱氧－D－吡喃葡萄糖(结构式1)；脱乙酰壳多糖是甲壳质脱乙酰化物的混合物，即聚葡糖胺(结构式2)，它

们都是长的直链聚糖分子。甲壳质几乎不溶于水及各种有机溶剂，这就限制了甲壳质的用途。基于这个原因，一般都利用甲壳质进行化学合成制成水溶性甲壳质衍生物，使化合物变成阴离子型水溶性聚合物，扩大了甲壳质的应用范围。

市售脱乙酰壳多糖的相对分子质量取决于加工条件，一般为1000～1000000，脱乙酰化单元(葡糖胺)的摩尔分数(脱乙酰化度)为70％～90％。脱乙酰壳多糖含有NH_2基，可把它看作弱碱，需少量的酸使葡萄糖胺单元成为可溶的$R-NH_3^+$。脱乙酰壳多糖的溶解度与脱乙酰化度和相对分子质量有关，脱乙酰化度低于70％时则难溶；相对分子质量越小，其溶解性越好。市售脱乙酰壳多糖是浅象牙色粉末，水分质量分数<10％，灰分质量分数<10％，粘度(w=0.5％浓度，20°C)10～500mPa·s，脱乙酰化度>70％。

近年来，从化妆品化学的角度，就皮肤的天然保湿因子中的类似成分进行了广泛的研究。透明质酸的特别优良的保湿性受到了重视，虽然，透明质酸广泛分布于动物和植物界，但量少价高。松村秀一等以甲壳质为原料，合成了一系列壳聚糖的衍生物，并对其吸湿性和保湿性进行研究，与市售保湿剂、透明质酸(HA)、吡咯烷酮羧酸钠(PCA)和乳酸钠(LAC)进行了对比。结果表明6－o－羧甲基壳聚糖(结构式4)和壳聚糖二元羧酸酯(结构式5和6)的保湿性和吸湿性与透明质酸相近。表1－4－20列出它们吸湿率和保湿率的比较。

表 1-4-20 壳质、壳聚糖衍生物及HA、PCA、LAC的干、湿样的吸湿率、保湿率(平衡时间:40h)

试样	吸湿率/％[①]		水分残存率/％[②]	
	R.H.81％[③] 干样	R.H.43％ 干样	R.H.43％ 干样	硅胶干燥 湿样
透明质酸(HA)	43	14	140	20
吡咯烷酮羧酸钠(ACA)	103	33	170	70
乳酸钠(LAC)	108	32	150	35
羧甲基甲壳质(结构式3)	22～24	8～10	70～100	20～30
6－o－羧甲基壳聚糖(结构式4)	41～44	14～17	120～150	10
壳聚糖二元羧酸酯(结构式5)	22～60	12～16	120～160	20～30
壳聚糖二元酸酸酯(结构式6)	28～38	12～14	120～160	20～40

注：① 吸湿率(％)=100(样品放置后质量－样品放置前质量)/样品放置前质量

② 水分残存率(％)=100(样品放置后的水分质量)/(样品中加水分质量)

③ R.H.为相对湿度

溶液的流变性质　脱乙酰壳多糖相对分子质量大和具有直链的分子结构，它在酸性环境中是优良的调粘剂，它的溶液的流变性质属假塑性型的流体，即剪切速度增加粘度减少。脱乙酰壳多糖不溶于硫酸和磷酸，而对其他的矿物酸如盐酸、硝酸和过氯酸则有一定的溶解度，与通常的有机酸比较，它在无机酸中的溶解度更受壳多糖/酸浓度比的限制。脱乙酰壳多糖(w=10％)在各种有机酸的不同浓度下的粘度和pH值列于表1－4－21。

配伍性　脱乙酰壳多糖分子中，在邻近葡萄糖胺单元上的每个带正电荷的脱乙酰化单元的排斥作用，使聚合物在溶液中成铺展形态。加入电解质将降低此作用，而导致溶液中分子链更无规则的盘屈。在高浓度电解质下，产生盐析效应，使壳糖从溶液中沉淀析出。有些有机酸(如乙酸、乳酸、丙酸)浓度高达质量分数为50％时，仍可与脱乙酰壳多糖制得可使用的溶液，纯甲酸也能溶解脱乙酰壳多糖。对化妆品来说，它和有机溶剂的配伍性

表 1-4-21　质量分数为1%脱乙酰壳多糖在各种有机酸的不同浓度下的粘度值和pH值[28]

酸　名	粘度η(mPa·s)/pH值		
	w=0.1%酸	w=1%酸	w=5%酸
乙　酸	260/4.1	260/3.3	260/2.9
己二酸	190/4.1		
柠檬酸	35/3.0	195/2.3	215/2.0
甲　酸	240/2.6	185/2.0	185/1.7
乳　酸	235/3.3	235/2.7	270/2.1
苹果酸	180/3.3	205/2.3	220/2.1
丙二酸	195/2.5		
草　酸	12/1.8	100/1.1	100/0.8
丙　酸	260/4.3		
丙酮酸	225/2.1		
琥珀酸	180/3.8		
酒石酸	52/2.8	135/2.0	160/1.7

特别重要。有机溶剂即使高达质量分数为50%，壳聚糖除能保持溶液均匀外，不可作调粘剂。

脱乙酰壳多糖与阳离子染料、阳离子表面活性剂、阳离子淀粉、季铵盐以及大多数阳离子和非离子聚合物的配伍性是良好的，而多价的阴离子容易与它发生交联作用生成凝胶和沉淀。一些金属(如Hg、Pb、Cd、Zn、Ni、Cr、Cu、Fe、Mn、Ag、An和Pt)能与脱乙酰壳多糖形成络合物，络合机理还不清楚。

用途　脱乙酰壳多糖在化妆品中主要用于香波和护发素。在这些产品中使用脱乙酰壳多糖的优点首先是基于脱乙酰壳多糖与蛋白质有成膜能力，与合成聚合物比较，它在高湿度下更为稳定及有较低的粘连性。与传统固发剂相比，用脱乙酰多糖处理头发，在梳理时静电较少。脱乙酰壳多糖对皮肤和头发有较好的亲合作用，形成透明的保护膜。其次是保湿作用很好，与透明质酸相近，可作为透明质酸代用品用于护肤制品中。脱乙酰壳多糖也可用作香料、染料和活性剂胶囊的成膜剂。此外，脱乙酰壳多糖在药物上的应用，伤口愈合和人造皮肤的应用也是很有发展前景的，它有化妆品/药物双重作用，可用于生产剃须后洗剂及皮肤损害、晒伤处理液等。

安全性　甲壳质和脱乙酰壳多糖是天然高聚物，广泛存在于甲壳纲动物外壳，在加工处理的过程中也不含有害单体，因此，可认为生理上是安全的。水溶性甲壳质衍生物对皮肤是安全的，使用乙二醇甲壳质、羟甲基甲壳质、甲壳质硫酸盐质量分数为20%水溶液对各种动物进行一次皮肤刺激、一次眼粘膜刺激、光毒性试验、接触性过敏试验等，结果没有特别异常。用以上三种质量分数为5%水溶液对健康人体进行24h斑贴试验也没有发现任何异常。

市售商品　甲壳质:KK壳质粉(日本，米山药品工业);HF－201，HF－202(广东茂名甲壳素厂);甲壳素(江苏南京比尔乐生化制品有限公司)。脱乙酰壳多糖:KK生物化学用壳聚糖粉(日本，片山化学工业);乙二醇壳聚糖[6－o－(2－羧乙基)]壳聚糖(日本，和光纯药

工业);可溶性甲壳素(山西科尔曼生物化学工程公司);HF-10,70,200,400,600(广东茂名洪发甲壳素厂)。羧甲基甲壳素:Chitin Liquid(日本,Ichimaru pHarcos Co.,LTD)。

2. 季铵化羟丙基壳多糖(Quaternised hydroxypropyl chitosan)[30]

季铵化羟丙基壳多糖是由脱乙酰壳多糖经羟丙基化后,再进行季铵化的产物。

物理和化学性质 市售的季铵化羟丙基壳多糖Lexquat CH(Inolez公司)是一种透明的浅琥珀色液体。溶于水、水/醇(1∶1)、质量分数为95%乙醇、异丙醇和丙二醇;不溶于矿物油、棕榈酸异丙酯和肉豆蔻酸异丙酯,可部分溶解于蓖麻油中。质量分数10% Lexquat CH溶液(25°C),在pH2~12的范围内,溶液的透明度、颜色或粘度没有变化,它是稳定的、多功能的。

季铵化羟丙基壳多糖具有优良调理,定型和成膜功能。洗净后头发用含质量分数为0.07%Lexquat CH的活性溶液处理,在室温下空气干燥,结果表明湿梳性良好,干梳性非常好,发感良好,柔软、清洁,光泽良好,不会飞扬。质量分数为0.03%LexquatCH溶液就有适度的固发作用;质量分数为0.15%浓度能稳定地固发;质量分数为0.2%浓度能极好地固发。很稀Lexquat CH溶液($w=0.03\%$)就可在皮肤上形成柔软光滑可见的薄膜。

配伍性 Lexquat CH可与十二烷基硫酸钠、十二烷基硫酸铵(pH6)、十二烷基硫酸三乙醇胺、月桂酰胺基二乙醇胺、吐温-20和硬脂基二甲基苄基季铵盐类表面活性剂配伍,而且,对这些体系的粘度影响不大。质量分数为1%Lexquat CH溶液,加入质量分数为10%氯化钠也不会发生盐析,它对盐的容忍度很高,但不能通过加盐增稠。

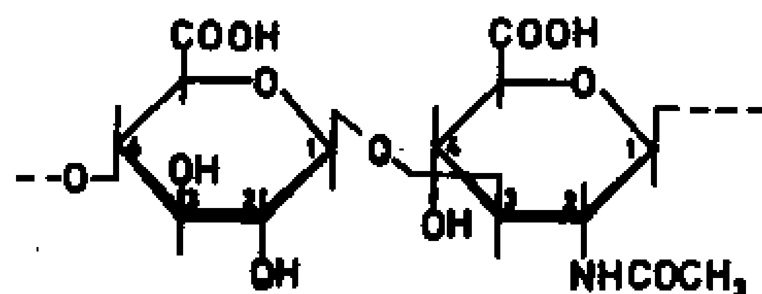
用途 季铵化羟丙基壳多糖主要用于香波和护发素作为调理剂、抗静电剂;护肤品中作为润湿剂、成膜剂;发胶和摩丝中用作成膜剂。

市售商品: Lexquat CH(Inolex)。

3. 粘多糖(Mucopolysaccharides)[31,32]

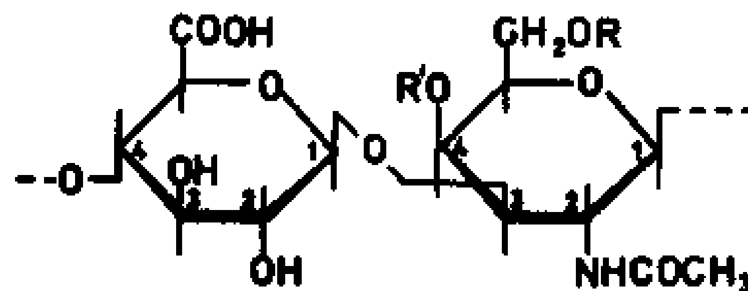
粘多糖是含氮的多糖。它存在于软骨、腱等结缔组织中,构成组织间质。各种腺体分泌出来的起润滑作用的粘液富含粘多糖。它在组织成长和再生过程中、在受精过程中以及机体与许多传染原(细菌、病毒)的相互作用上都起着重要作用,其代表性物质有透明质酸、硫酸软骨素、软骨素、硫酸角质素、硫酸皮肤素和肝素。化妆品中已开始应用的有透明质酸和硫酸软骨素。

结构式



透明质酸(β-1.3键型)的双糖重复单元

β-D-葡萄糖醛酸 N-乙酰-β-D-氨基葡糖

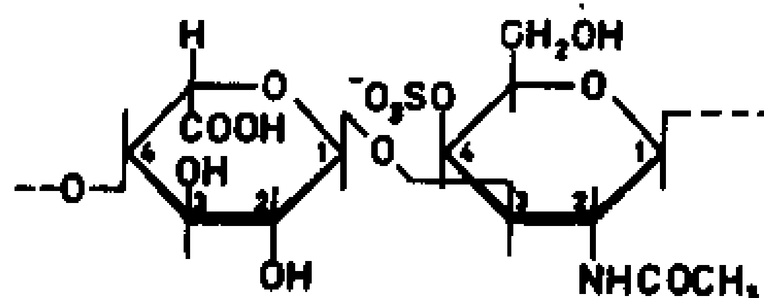


硫酸软骨素A和C的双糖重复单元

β-D-葡萄糖醛酸 N-乙酰-β-D-氨基葡糖 4-或6-硫酸

软骨素-4-硫酸:R=H,R′=SO_3H(硫酸软骨素A)

软骨素-6-硫酸:R=SO_3H,R′=H(硫酸软骨素C)



硫酸软骨素B的双糖重复单元

β－D－艾杜糖醛酸　　N－乙酰－β－D氨基葡糖－4－硫酸

(1) 透明质酸(Hyaluronic acid)[31~35]

天然透明质酸广泛存在于动物脏器和组织中，如人胎盘脐带、公鸡冠、牛眼和皮组织中。目前市售的透明质酸主要是以鸡冠为原料，经生化技术提取制得。

物理和化学性质　市售透明质酸为白色纤维状粉末或淡黄色透明液体，无臭，无味。由于质酸的碳水化合物链对游离基、紫外辐射和氧化剂都很敏感，因而，当从含有高相对分子质量的天然质酸钠除去蛋白质、脂质和核酸时，质酸钠的相对分子质量会急剧降低。要制备较纯的高相对分子质量的质酸是很困难的，生产成本也很高。一般市售的透明质酸都不是纯的质酸，含有多肽和蛋白质，组成也有差异。表1－4－22列出一些厂家生产的透明质酸的物理化学指标。

表 1-4-22　　透明质酸的物理化学指标

项　目	透明质酸干粉		液体透明质酸	
	无锡柯兰产品	南京比尔乐产品	无锡柯兰产品	深圳威莉产品
外　观	白色纤维状固体	白色纤维粉末	淡黄色粘稠液	半透明粘稠液
相对分子质量	$3\times10^5\sim4\times10^6$	—	$1\times10^5\sim2\times10^6$	$1\times10^5\sim2\times10^6$
平均相对分子质量	1×10^6	>30万	—	—
透明质酸含量w/%		70	1.8~2.0	2±0.2
氨基葡萄糖含量w/%	>25	—	0.75	0.7±0.1
葡萄糖醛酸含量w/%	>25	>35	0.82	0.8±0.1
蛋白质含量w/%	<20	<5	<5	—
pH值(w=0.1溶液)	—	6.5~7.5	6~8	5~9
特性粘度/ml·g^{-1}	>100	—	—	—
红外吸收图谱	典型透明质酸钠吸收图谱	—	—	—
卫生标准	符合国家有关化妆品原料卫生指标 GB7918－87,GB7917－87			

透明质酸是细胞间基质中普遍存在的重要组分，它充填各种组织的细胞之间的空间(如皮肤、软骨、肌肉和筋等细胞)。质酸的双糖重复结构单元如上述结构式所示。其长的线性多糖链是无支链的，它表现出很大的劲度，使它具有大的水合容量。透明质酸分子最重要的生物学方面的功能是在细胞间基质中保持水分的能力，其保持水分的能力比其他

任何天然或合成聚合物强。例如质量分数为2%的纯质酸水溶液能牢固地保持质量分数为98%的水分，生成类凝胶。这种类凝胶不是真正的凝胶(如明胶、琼脂、角叉菜胶等)，而是真正的液体，能被稀释，表现出粘弹性的流动的液体，并具有假塑性，这是透明质酸具有的特性。其他氨基葡糖(如肝素、硫酸软骨素、硫酸角质素)只有在其浓度远大于质酸的情况下才可形成粘液，并且，绝不会形成粘弹性的聚合物网格。

使质酸具有这些特点的结构因素是其高的相对分子质量和大的分子体积。大的分子体积迫使各个质酸分子的畴(区域结构，domains)重叠，结果使大量质酸分于链缠结和互相作用，形成互相缠卷的聚合物网格，这些聚合物网格作为类凝胶的环境，起着支撑其他组织的功能，也对这些组织的性质有很大的影响。例如在连接组织中，胶原纤维包埋在质酸分子网格之中，缠结的质酸分子链充填胶原纤维之间的空间，质酸分子保持的水分象分子海绵一样支撑和润滑着胶原纤维。

与质酸形成粘弹聚合物网格有关的两个可测量的参数是浓度(用g/ml表示)和特性粘度(Intrinsic Viscosity，用ml/g表示，它是分于大小或体积的测量)。浓度和特性粘度的乘积称为卷曲重叠参数，它表示聚合物网格形成的程度。浓度和特性粘度在决定质酸溶液的物理化学性质时是相关的。各个质酸分子越小，形成粘弹性网格所需的质酸浓度就越大。当浓度和特性粘度乘积小于1.6时，就不能形成连续的粘弹性网格。

质酸作为细胞间基质不能只考虑为对细胞起着惰性支撑的作用，而是一种多功能的基质，这些功能是活组织中的生物过程不可缺少的。氨基葡糖的出现相应于生命有机体形成。已证实质酸对一些组织的功能是很重要的，例如水合、润滑、溶质传输、细胞的迁移、细胞的功能和分化。

近年来，基质工程技术(Matrix Engineering)发展很快，其主要的基础是动物组织的细胞间基质分离出来的多糖和蛋白质在医药上的应用。质酸用作临床治疗剂是基质工程技术的突出成就。象质酸这样的形成组织结构的基质组分是模仿、增强或控制人体组织特殊性质和功能的理想天然物质。用作治疗剂的超纯的质酸是质酸钠中高相对分子质量非炎性部分(non－niflammatory Na－hyaluronate,NIF－NaHA)。主要用于眼外科和关节炎的处理。质酸的作用是提供无刺激性、非外来的外科手术的粘弹介质。这种粘弹性的凝胶能隔离、保护和润滑组织的表面，防止手术后的粘连。实质上是提供高度水合的粘弹性的介质($w=98\%$水，$w=1\%$生理食盐水和$w=1\%$NIF－NaHA)，它可控制发炎细胞的运动，保持水分和润湿眼睛表面的泪膜。这种粘弹性NIF－NaHA在外科的应用称为粘液外科(Viscosurgery)。

动物试验反复证明，皮肤组织的水含量与质酸含量有直接的关系。人类皮肤成熟和老化也伴随着质酸含量和新陈代谢的变化，约在50岁以后可观察较明显的衰老。试验也表明，与年龄相关的皮肤机械性质的退化是由于皮肤的细胞间基质粘弹性的变化。当高相对分子质量质酸溶液涂沫于皮肤表面时，会形成粘弹性的薄膜。这些薄膜如同皮肤连接组织的细胞间基质中的质酸一样有保水性。质酸是完全透明的，不留残迹或油腻感，并有柔软、平滑和滑润感觉。质酸对皮肤的影响与所用质酸的质量和数量有关。分子(相对分子质量)越大，分子的聚集和缠绕越厉害，粘弹膜与皮肤表面的亲合作用越强。已知质酸的大分子是不能渗透通过表皮的角质层，甚至含有5～10个双糖单元的十分短链质酸降解物也不易

通过表皮角质层。现在，还没有证据表明质酸可通过表皮渗透到皮肤深层，但可通过脱屑细胞的裂缝渗人皮肤内部。

用途　透明质酸具有优良的保水作用和润滑作用，主要用于各类膏霜和乳液类护肤品，如抗皱霜、营养霜和眼用啫喱等。透明质酸是高档化妆品的添加剂，参考用量质量分数为2%～3%(质酸含量质量分数为2%的产品)。

安全性　透明质酸广泛存在于人和动物体内，它是细胞间的基质。只要品质纯正，在化妆品中使用是很安全的。如用作治疗剂，必需使用超纯的NIF－NaHA制剂。

市售商品　一般化妆品使用的质酸都是含有蛋白质或其他相关的组分。国外产品:Lipocare HA/EC(Lipo chemicals);Biocare(Biomatrix)等。国产品:透明质酸干粉(江苏南京比尔乐生化制品有限公司、江苏无锡柯兰精细化学品厂)，液体透明质酸(深圳威莉、江苏无锡柯兰精细化学品厂、上海生化所东风生化试剂厂、山东济南甸柳精细化工厂)。

(2) 其他粘多糖

市售的粘多糖除透明质酸外还有:硫酸软骨素/水解蛋白、质酸钠/硫酸软骨素钠盐溶液、质酸钠/蛋白清/硫酸葡聚糖和质酸/水解蛋白等。表1－4－23列出Croda公司两种粘多糖的一些性质和应用。

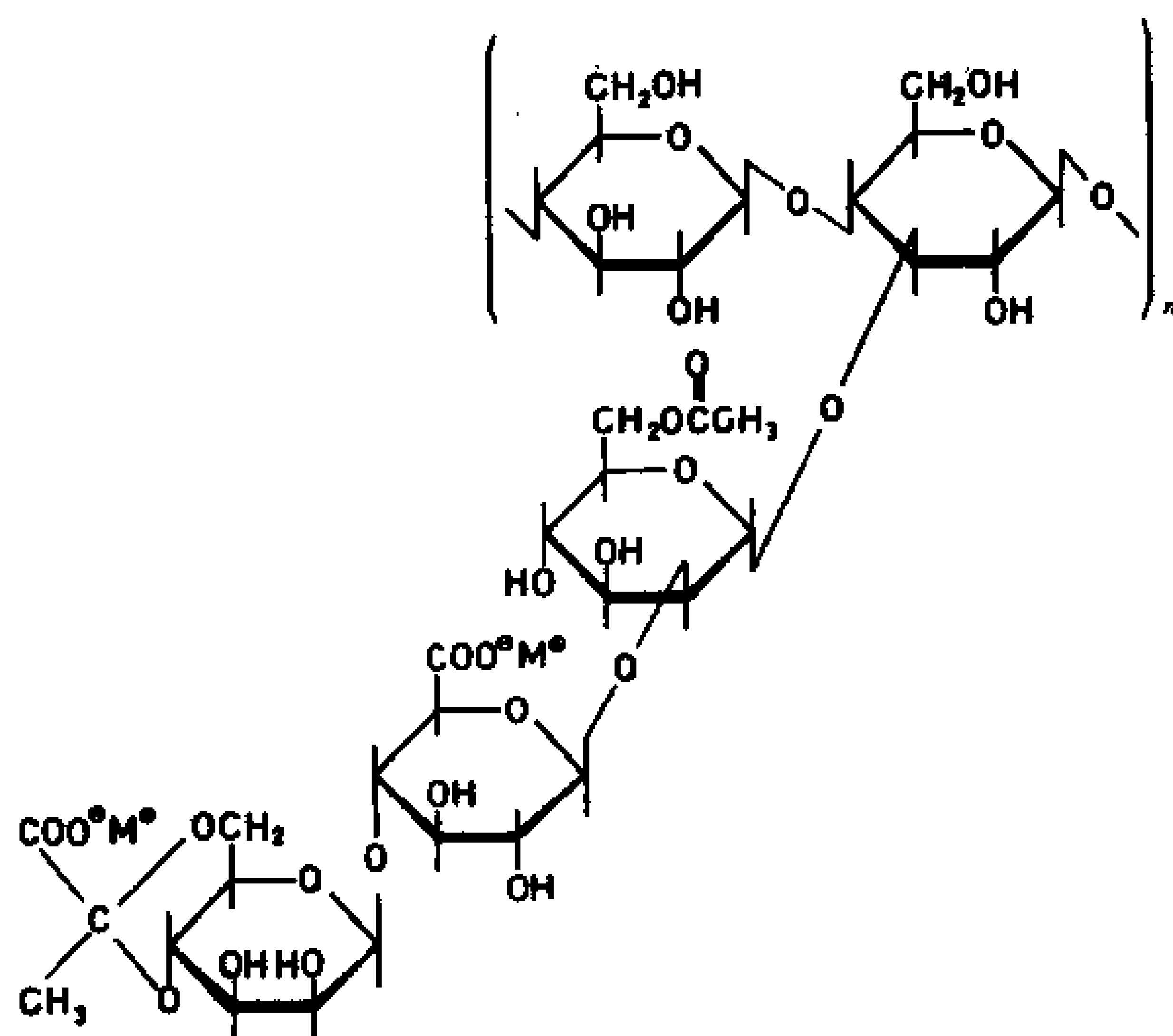
表 1-4-23　　Croda公司两种粘多糖的性质和应用

项　目	Cromoist CS	Cromist HYA
CTFA名称	硫酸软骨素/水解蛋白	质酸/水解蛋白
外观	透明至稍混浊的粘液	琥珀色液体
相对分子质量(近似值)	115 000	500 000
活性物含量ω%	20	15
性质和应用	有很好的保湿作用，可增加面部和体用膏霜及乳液的润湿作用，特别适用于抗皱护肤制品。典型用量ω=0.5%～5%	蛋白多糖的润湿作用比纯质酸好，可增加肌肉弹性，防止皮肤干燥，保水量可达33%，主要用于面部护肤制品。典型用量ω=0.5%～2%

市售商品　Biocar(Biomatrix，质酸钠/蛋白清/葡聚糖)，Thyoglycans(Esperis，质酸钠/硫酸软骨素溶液)，Lipccare　HA/EC(Lipo　Chemicals，质酸/海胆素)，Cromist CS.HYA(Croda)。

(四) 其他聚多糖类水溶性聚合物——汉生胶(Xanthan gum)[1]

结构式



汉生胶结构

汉生胶是一种高相对分子质量的天然碳水化合物。它是以芜菁甘蓝分离出来的野油菜单胞菌(*Xanthomonas campestris*)接种，经培养发酵制得的多糖。

物理和化学性质　汉生胶含有三种不同的单糖组分:β－D－葡萄糖、β－D－甘露糖和β－D－葡萄糖醛酸(混合的钾、钠和钙盐)。聚合物链中每一重复嵌段含有两个葡萄糖(主链)、两个甘露糖和一个葡萄糖醛酸基元(支链)。如结构式所示，聚合物的主链是通过1→4苷键连接的β－D－葡萄糖链，主链化学结构与纤维素相同，两个甘露糖基元和一个葡萄糖醛酸构成支链。其相对分子质量在100万以上。由于支链的屏蔽作用，使汉生胶能特别抵抗酶的作用。与其他天然胶类相比较，汉生胶的不变的结构和化学及物理性质的均匀性是很突出的。其结构牢固性使它具有一些独特的性质。与其他典型的阴离子多糖不同，当其浓度大于质量分数为0.15％时，将盐加入不含盐的汉生胶溶液中，其粘度增加。当加热时，大多数多糖溶液的粘度下降，而汉生胶溶液加热至90°C，对其粘度影响也不大。市售的汉生胶是奶白色至淡黄色粉末。它易溶于冷、热水中，溶液呈中性，遇水分散、乳化变成稳定的亲水性粘稠胶体。其质量指标(FAO/WHO 1977):产生的二氧化碳(按干基计)质量分数为4.2％～5.0％，相当于汉生胶的含量质量分数为91.0％～108.0％，干燥失重＜15％，灰分质量分数＜16％;丙酮酸含量质量分数＞1.5％，砷(以As计)＜3mg/kg，铅＜5mg/kg，重金属(以Pb计)＜30mg/kg，异丙醇＜750mg/kg。表1－4－24列出国外市售的汉生胶的典型物理性质。

表 1-4-24　　国外市售的汉生胶的典型物理性质

物理性质	食品级汉生胶	工业级汉生胶	工业级汉生胶－瓜尔豆胶混合物
外观	奶白色干粉	奶白色干粉	奶白色干粉
含水量w/%	11	12	11
灰分w/%	9	10	6
颜色(以白色搪瓷标板的反射率为75%)	70	70	70
相对密度	1.5	1.6	1.56
堆积密度/$kg \cdot m^{-3}$	836	839	790
变棕温度t/°C	165	160	190
炭化温度t/°C	240	270	270
灰化温度t/°C	470	470	490
着火温度t/°C	在空气中不自燃	在空气中不自燃	在空气中不自燃
w=1%蒸馏水溶液性质:			
溶解热/$J \cdot g^{-1}$溶液	0.334	0.230	—
折光指数n(20°C)	1.3338	1.3332	1.3335
pH值	7.0	7.0	7.0
表面张力r/$mN \cdot m^{-1}$	75	75	88
凝固点t/°C	0.0	0.0	0.0
粘度(w=1%溶液)η/$Pa \cdot s$	1.4(加w=1%电解质)	0.85	2.0(w=0.4%溶液)
典型筛目大小(粒度)/目	80	40	40

溶液的流变性质　低浓度的汉生胶溶液的粘度也很高。室温下质量分数为0.5%溶液的粘度约为0.4Pa·s，质量分数为1%溶液为1Pa·s，质量分数为2%溶液为3～4Pa·s。盐类对汉生胶粘度的影响与汉生胶溶液的浓度有关。在汉生胶浓度较低时(食品级浓度低于质量分数0.15%，工业级浓度低于质量分数0.25%)，单价盐类(如氯化钠)会使其溶液粘度稍有下降。而当汉生胶浓度增加时，单价盐类会使其溶液的粘度增加，单价盐浓度质量分数为0.08%时，其溶液粘度达到峰值;再进一步添加盐量，其粘度不受影响。二价盐类也有类似的盐效应。然而，粘度的变化也与溶液的pH值和其他添加剂存在有关。

温度变化对汉生胶溶液的粘度影响很小。例如质量分数为1%浓度的工业汉生胶溶液，在0～90°C范围，其粘度几乎不变，保持在1.1～1.2Pa·s。pH值对汉生胶溶液粘度的影响也是很小的。例如，质量分数为1%浓度食品级汉生胶溶液(含氯化钠w=0.1%)在pH2～13范围内粘度保持恒定。在中性附近，其溶液的粘度是很稳定的。汉生胶溶液对盐的稳定性较高，高浓度的单价盐对其溶液胶凝作用影响也很小。在高pH值时，二价金属离子会引起汉生胶胶凝;三价金属离子在中性，甚至在酸性条件下也会引起胶凝，添加螯合剂可防止其胶凝作用。

汉生胶水溶液是典型的假塑性体，即其切应力与切变速度之比值随切速增大而下降。换言之，表观粘度随搅拌激烈程度而变小。在切应力较低时，切变速度随切应力增加而缓慢增大，当切应力到达某一范围时，切变速度随切应力增加而急剧增大，即表现为表

观粘度急剧下降。在撤消切应力后，经过一段时间可恢复至原有的粘度。与其增稠剂相比，汉生胶溶液是耐剪切的，这是在它的应用方面很重要的特性。添加海藻酸钠可降低汉生胶溶液的假塑性程度。

配伍性　汉生胶可直接溶于多种酸溶液中。然而，一般把酸加至汉生胶溶液中效果较好。汉生胶在大多数有机酸中很稳定。它与矿物酸的配伍性取决于酸的类型和浓度。高温时，多糖水解加速，粘度下降。汉生胶可与大多数碱性化合物匹配，如浓氢氧化铵、氢氧化钠等。浓度大于质量分数为12.0%的氢氧化物会使汉生胶溶液产生胶凝或沉淀。碱性盐类(如碳酸钠、磷酸钠和偏矽酸钠)浓度超过质量分数5%时，汉生胶溶液在长期贮存后也会胶凝。在很多盐类存在时，汉生胶溶液都有很好的配伍性和稳定性。多价离于在高pH值时配伍性差，但加入螯合剂(如聚磷酸盐)可改善多价离子的配伍性。含量低于300mg/kg硼的硼酸盐会引起含有其他可溶性盐的汉生胶溶液胶凝，但硼的含量大于300mg/kg或降低pH值至少为5.0时，可避免胶凝。乙二醇和甘露醇等含有连位的羟基的物质与硼酸根离子形成可溶的络合物可防止胶凝。强氧化剂(如过硫酸盐、过氧化物、次氯酸盐等)可使汉生胶降解。高温会加速降解反应。在还原剂中，汉生胶一般是稳定的，游离基的生成会引起多链高分子的降解。

汉生胶可与海藻酸钠和淀粉很好地配伍。当与糊精、瓜尔豆胶和刺槐豆胶混合，汉生胶表现出粘度增加的协同效应。除高浓度的丙烯酸聚合物(如Carboset525)外，汉生胶可与大多数合成水溶性聚合物配伍。阿拉伯胶在中至高浓度范围内与汉生胶可生成络合物。一般不建议汉生胶与纤维素衍生物配伍。汉生胶水溶液对与水不混溶的溶剂的容忍度达到50%～60%(如乙醇、甲醇、异丙醇或丙酮)。高乙醇浓度会使汉生胶溶液胶凝或沉淀。为了制得稳定的汉生胶的水－溶剂溶液，必需首先将汉生胶完全溶于水，然后，在不断搅拌条件下，慢慢地将溶剂加入。汉生胶不溶于有机溶剂。蛋白酶、纤维素酶、果胶酶和淀粉酶对汉生胶没有影响。质量分数≤20%非离子表面活性剂可与汉生胶很好配伍。质量分数约≥15%的阴离子和两性表面活性剂会使汉生胶盐析，在此浓度以下，稳定性较好。汉生胶可与大多数防腐剂配伍，但不与季铵盐配伍，添加掩蔽剂可改变配伍性。

用途　主要用作各类化妆品如膏霜、乳液和牙膏的增稠剂、稳定剂、悬浮剂、乳化剂和泡沫增强剂。特别是有利于改善其温度稳定性和在较宽范围pH值内的稳定性。一般用量质量分数为0.1%～0.6%。

安全性　汉生胶ADI 0～10mg/kg(FAO/WHO,1985)。GRAS(FDA, § 172.695, 1985)。对皮肤和眼睛无刺激作用，也不会致敏。鼠长期口服(104～105周)的病理组织学观察试验表明，服用0.25、0.5和0.1g/kg体重，未发现有异常。

市售商品　Merecol Y(Meer);keltrol,kelzan(Kelco);Thixogums(阿拉伯胶/汉生胶)，Thixogumx－ThixogumCS(半乳甘露聚糖/汉生胶)(CNI)。

第三节　有机半合成水溶性聚合物

有机半合成水溶性聚合物是由天然物质经化学改性而制得。改性纤维素和改性淀粉是主要的两大类。常见的品种有：甲基纤维素、羟烷基甲基纤维素、羟乙基乙基纤维素、羧

甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、季铵化羟乙基纤维素和各类改性淀粉。这类半天然化合物兼有天然化合物和合成化合物的优点，并以丰富的可以再生的农业原料为基础，进一步化学改性而制得。这类水溶性聚合物应用很广，产量也很大。在国外，这类产品已发展得较成熟，近年来，发展速度已大大地减慢。在我国这类产品种类较少，产量和质量不能满足各类工业的需要，因此，近年来发展速度很快。

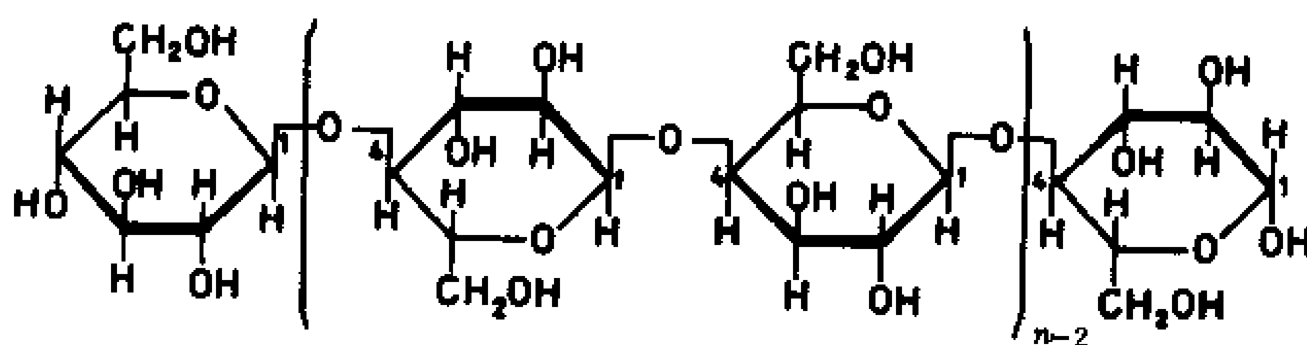
一、改性纤维素类水溶性聚合物

纤维素是世界上最丰富的有机化合物，它占植物界碳含量的50%以上。最纯的纤维素来源是棉花，它至少含90%纤维素。自然界纤维素主要来源是棉花、麻、树木、野生植物等，此外，还有很大部分来自作物的杆茎，如麦杆、稻草、高粱杆、甘蔗渣等。它们都是可以再生利用的原料。纤维素是由许多β－D－葡萄糖分子以1,4－苷键连接而成的直链聚合物。为了使纤维素具有水溶性和某些特性，必需对纤维素进行化学改性。在每个β－D－葡萄糖环中，有三个羟基可进行亲核取代反应，可以一对一地进行取代反应，或形成支链。在取代反应中，用取代度(Clegree of substitution,DS)来表示每个环中发生反应的羟基的平均数，每个环中有三个羟基，DS的最大值为3。当有可能形成支链时，利用摩尔取代度(molar substitution,MS),MS可大于3。

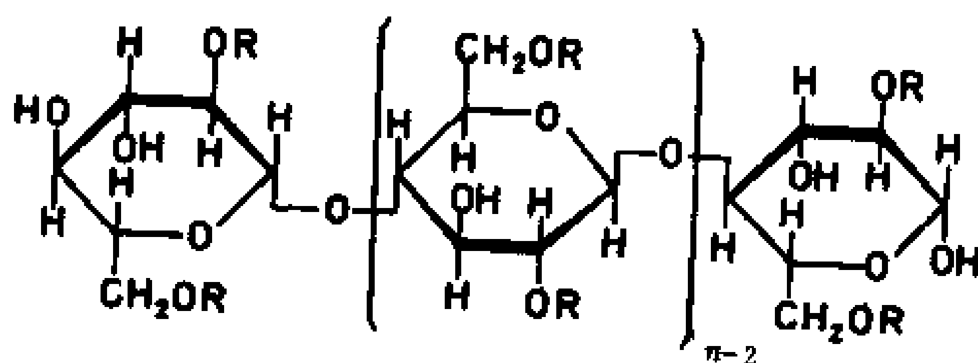
一般取代基为甲基、乙基、羧甲基、羟烷基等，生成纤维素醚及其衍生物。

1. 烷基和羟烷基烷基纤维素(Alkyland hydroxyalkylalkylcellulose)[36~38]

结构式



纤维素结构(n为100以上)

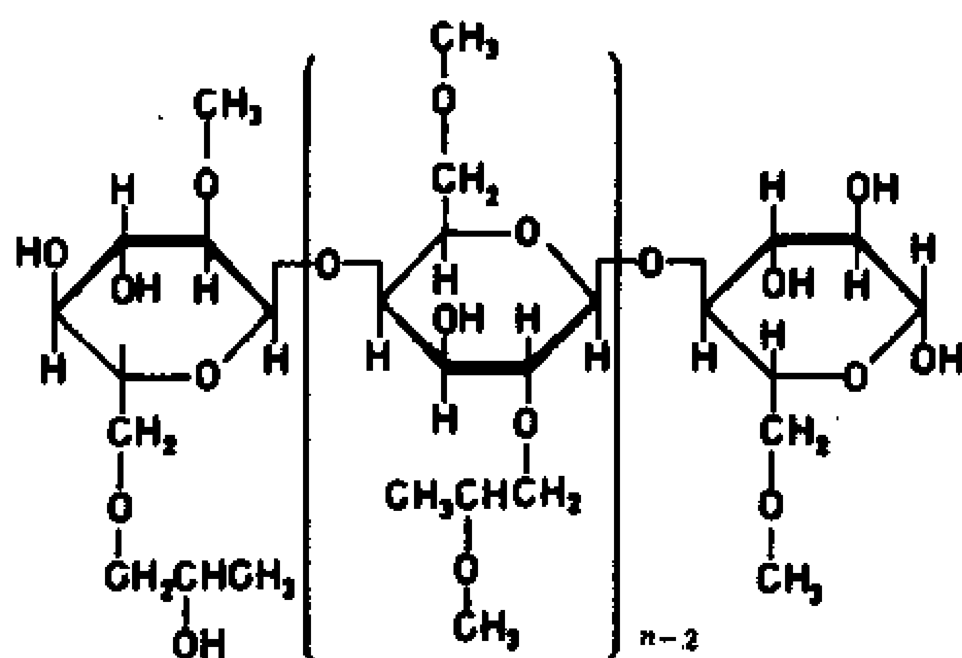


烷基纤维素结构

R＝H.CH_3或C_2H_5;

化学式$[C_6H_7O_2(OH)_x(OCH_3)_y(OC_2H_5)_z]_n$.

式中$x=3-(y+z)$，$y+z=DS$，一般$z=0.57\sim0.8$，$y=0.2\sim0.4$



羟丙基甲基纤维素结构

化学式:$[(C_6H_7O_2)(OH)_x(OCH_3)_y(OCH_2CHOHCH_3)_z]_n$

$x=3-(y+z)$, $y+z=DS$,一般$z=0.07\sim0.34$　$y=1.12\sim2.03$

市售这类水溶性纤维素醚包括:甲基纤维素(MC)、羟丙基甲基纤维素(HPMC)、羟乙基甲基纤维素(HEMC)、羟丁基甲基纤维素(HBMC)、乙基羟乙基纤维素(EHEC)。它们很多方面的性质和用途与甲基纤维素相似,对其性质和应用研究最多的是MC和HPMC。

物理和化学性质　市售这类纤维素醚是白色至灰白色纤维状可自由流动的粉末或颗粒,无臭,无味,有吸湿性。溶于水时没有明显的溶解极限。经表面处理的纤维素醚和粒状产品可直接加人水中,很容易地制成均匀溶液。未经表面处理的纤维素醚粉末溶于冷水时,必需充分地分散,防止结块。它易溶于冷水,不溶于热水,水溶液加热至某一特定温度,发生热胶凝(Thermal gelation)。这类纤维素醚在有机溶剂的溶解度取决于取代基的性质和取代度。二元溶剂的体系比单一溶剂对纤维素醚有较强的溶解能力。纤维素醚不溶于乙醇,但溶于乙醇和其他非水溶剂组成的二元溶剂。较常使用的典型溶剂:糠醇、二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、水杨酰甲酯、碳酸丙烯、甲酸、冰醋酸、吡啶氯代甲烷和乙醇、甲醇及异丙醇的混合物、氯仿和甲醇及乙醇的混合物、N－甲基吡咯烷酮等。

纤维素醚是非离子性的,它不与金属盐类和其他离子形成不溶的沉淀。其溶液在pH3～10范围内稳定,pH＜3时会发生酸缩化水解、pH＞11时发生氧化降解。纤维素醚的水溶液具有表面活性,有乳化、保护胶体和相稳定作用,其表面张力42～56mN/m。此外,还有中等的发泡作用。有些应用中还需添加消泡剂控制其泡沫。

纤维素醚是水溶液和非水溶液很有效的增稠剂,增稠体系的粘度取决于所用纤维素醚的相对分子质量、类型和浓度。纤维素醚是很有效的保水剂,如25°C时、相对湿度50%,平衡吸水量10%;相对湿度90%,平衡吸水量21%。

纤维素醚可形成透明、韧性和柔软的薄膜。所成的膜是不透油、油脂和大多数溶剂,可保持水分。添加增塑剂可改善膜的机械性质,通过残留的羟基,使之与多元酸、双醛、脲醛树脂等交联,可制得水不溶的纤维素醚的衍生物。此外,纤维素醚有很好粘合作用和润滑

作用。

热胶凝作用是MC和HPMC 水溶液的特性。当它们的水溶液被加热至某一特定温度时，发生胶凝作用，这种热胶凝作用是可逆的，当冷却时又变成液体。在溶液中，这些聚合物是以长的胶体分子聚集体存在，通过氢键相互作用，与其间的溶剂水高度地水合，使聚合物链间润滑和易于流动。当温度升高时，水分子和聚合物之间的氢键减弱，聚合物分子脱水，导致聚合物分子链之间的相互作用增强，聚合物分子间发生缔合，溶液开始变成凝胶。开始胶凝的温度(简称IGT)和凝胶的强度及组织结构取决于取代基的性质和数量、聚合物的相对分子质量和浓度、添加剂的种类和数量等因素。除溶液的热胶凝作用外，纤维素醚还表现出界面(或表面)胶凝作用。例如20°C时质量分数为0.01％浓度的甲基纤维素(Methocel A15－LV，The Dow Chemical Company)表现出界面胶凝作用(成膜)，在同样的条件下，其溶液的度超过质量分数为12％时才会发生胶凝，这是由于聚合物分子向界面迁移，聚集引起的。界面胶凝作用在悬浮聚合、泡沫稳定等方面的应用都很重要。

纤维素醚在新陈代谢过程中是惰性的，不会增加食物的热量。此外，纤维素醚能耐各类酶的作用，长期贮存仍可保持稳定的粘度。表1－4－25和表1－4－26列出一些市售纤维素醚的质量规格和物理性质。

表 1-4-25　　甲基纤维素及其衍生物的质量指标

质量指标	甲基纤维素 (FAO/WHO，1984)	羟丙基甲基纤维素 (FAO/WHO，1984)	甲基乙基纤维素 (FAO/WHO，1977)	乙基羟乙基纤维素 (FAO/WHO，1983)
甲氧基($-OCH_3$)含量w/%	25～33	19.0～30.0	3.5～6.5	
乙氧基($-OC_2H_5$)含量w/%			14.5～19.0	7～19
乙氧烯基($-OCH_2CH_2-$)含量w/%				10～38
羟丙氧基($-OCH_2CHOHCH_3$)含量w/%		3.0～12.0		
干燥失重w/%	<10	<10	纤维型<15 粉末型<10	<10
硫酸盐灰分w/%	<1.5		<0.6	
氯化物含量w/%				<2
w=1%溶液的pH值		5～8		5.0～8.0
乙二醇，1,4－二噁烷，2－氯乙醇含量w/%				按实际要求而定
砷含量(以As计)/mg·kg⁻¹	<3	<3	<3	<3
铅含量/mg·kg⁻¹	<10	<10	<10	<10
重金属含量(以Pb计)/mg·kg⁻¹	<40	<40		<40
微生物标准		沙门氏菌属，大肠杆菌(按1g中)阴性		

溶液的流变性质　纤维素醚水溶液的流变性质取决于相对分子质量、浓度、温度和外来溶质的存在。在20°C，MC和HPMC水溶液一般表现出假塑性的非触变性的流体的性质。随着相对分子质量的增加，其溶液与牛顿型流体的特性偏离越大。低粘度产品的稀溶液的性质接近牛顿型流体，如浓度超过质量分数为5％时，由于弱的链和链的相互作用溶液显示出一些触变性。溶液的流变性质取决于相对分子质量和相对分子质量的分布。高的

表 1-4-26　　　　市售甲基纤维素及其衍生物的物理性质

性质		MC	HPMC	EHEC	EHEC
		MethocelA (Dow Chemical)	MethocolE.F J.K系列 (Dow Chemical)	ModocollE (Berol Sweden)	ModocollM (Berol Sweden)
取代度	取代度DS 摩尔取代度MS	1.5～2.0(甲基)	0.9～1.8(甲基) 0.1～1.0(羟丙基)	0.9(乙基) 0.8(羟乙基)	1.4(乙基) 0.5(羟乙基)
粉末的性质	盐含量w/%	≤1.5(硫酸盐)		<2(氯化钠)	<0.5(氯化钠)
	水分w/%	≤3	≤3	<8	—
	外观	白色粉末/颗粒	白色粉末/颗粒	颗粒/粉末	纤维状/颗粒
	颗粒大小	>95%通过40目	>95%通过40目	大于35目<5% 小于200目<5%	—
	表观密度/$g \cdot ml^{-1}$	0.3～0.7	0.3～0.7	0.3～0.6	0.1～0.6
成膜的性质	相对密度	1.39	1.29	1.33	1.49
	抗拉强度/MPa (20°C, 65%R.H.)	58.6～78.6	62.0～75.8	44.1～53.8	24.1～34.5
	伸长率/%(20°C, 65%R.H.)	10～15	5～15	25～35	5～15
溶液的性质 (w=1%～3%)	凝固点t/°C	0.0	0.0	0.0	
	pH值	中性	中性	～6	
	相对密度	1.0012(w=1%)	1.0012(w=1%)	1.006(w=2%)	
	表面张力γ/$mN \cdot m^{-1}$	53～59 (25°C, w=0.05%)	43～55 (25°C, w=0.05%)	40～45 (20°C, w=1%)	
	界面张力/$mN \cdot m^{-1}$ (对石蜡油界面)	19～23 (25°C, w=0.05%)	18～26 (25°C, w=0.05%)	15～20 (20°C, w=1%)	

和低的相对分子质量的两种聚合物的混合物的流变性质与相同粘度的相对分子质量分布窄的聚合物的混合物不同。在开始胶凝温度以下，温度上升，MC和HPMC水溶液的粘度下降;到达胶凝温度后，溶液粘度急剧上升，显示出高的触变性。一般不含其他溶质，未显出有胶凝作用的水溶液，在0～45°C温度范围内，正常温度效应约为每升高1°C粘度下降3%。

配伍性　MC和HPMC是电中性的非离子多糖，它们不会与多价金属和硼酸盐反应生成凝胶或沉淀，也不与其他高分子反应形成络合物或凝聚物。然而，当添加的溶质或电解质的浓度超过某一极限时，电解质就与纤维素醚分子争夺水分子，降低其水合作用，纤维素醚就会盐析出来。一般说来，HPMC的亲水性较MC大，因而HPMC对盐类的容忍度也较高。表1－4－27列出Dow Chemical公司Methocel系列MC和HPMC对各种常用盐类的容忍度。所谓对盐的容忍度是指在20°C时，使100g质量分数为2%的纤维素醚的水溶液发生盐析作用(即胶凝)所需添加盐的克数。

表 1-4-27　　Methocel系列MC和HPMC对各种盐类的容忍度

商品名(粘度)* / 添加物	MC		HPMC					
	A15-V (15mPa·s)	A4M (4000mPa·s)	E15-LV (15mPa·s)	F50 (50mPa·s)	F4M (4000mPa·s)	K100-LV (100mPa·s)	K4M (4000mPa·s)	J5MS (5000mPa·s)
NaCl	24	11	22	15	15	19	16	19
$MgCl_2$	11	8	30	35	25	40	39	22
Na_2SO_4	11	4	12	9	4	6	4	6
$Al_2(SO_4)_3$	11	7	7	7	7	8	8	7
Na_2CO_3	4	3	7	5	4	5	5	7
Na_3PO_4	10	6	10	11	6	11	11	9
蔗糖	100	65	80	120	80	160	115	100

* 注:质量分数为2%水溶液(20°C),用Ubbelodhe粘度计测量

用途　MC和HPMC在各类化妆品中主要用作增稠剂、增泡和稳泡剂、乳化剂、润滑剂、保湿剂、成膜剂和粘结剂。表1-4-28列出它们在各类化妆品的用途和推荐用量。

表 1-4-28　　MC和HPMC在化妆品的应用

应　用	使用MC或HPMC的粘度范围η/mPa·s	推荐用量w/%	功　　能
珠光护发香波	4000(MC和HPMC)	0.5~1.0	增稠、稳泡、增泡,降低表面活性剂用量
透明香波	4000(MC)	0.5~1.0	增稠、稳泡、增泡,透明度增加
含药香波	4000(MC和HPMC)	1.0与硅酸铝镁一起使用	增稠、增泡、稳泡、悬浮、抗沉积
液体皂	4000(MC)	0.3~0.75	增稠、增泡、稳泡、润滑,改善用后肤感
透明护发素	4000(MC)	0.75~1.5	增稠、润滑,透明度增加
乳状护发素	15000(HPMC)	0.2~0.5	增稠、润滑、光泽,改善用后感
定型啫喱	4000~100000(MC,HPMC)	0.4~1.0	增稠、无油腻感,透明啫喱
面部和皮肤清洁剂	4000(MC)	0.2~0.5	增稠、稳泡、稳定、润滑、成膜
皮肤调理剂	4000(MC)	0.1~0.3	增稠、无油腻感、润滑
面膜	4000(MC和HPMC)	0.2~0.5	增稠、成膜
剃须啫喱和膏	4000(MC和HPMC)	0.1~0.4	增稠、稳泡、保湿、润滑
防晒用品	4000(MC和HPMC)	0.1~0.3	成膜、稳定、润滑,改善产品外观
膏霜和乳液	4000(MC和HPMC)	0.1~0.3	增稠、润滑、保湿、乳化
泡沫浴液	4000(MC和HPMC)	0.3~0.75	增稠、润滑、增泡、稳泡、稳定
浴用啫喱	4000(MC)	0.1~0.3	透明啫喱、增泡、润滑
液体或膏状胭脂	4000(MC)	0.1~0.3	成膜、粘合、保湿、润滑
液体睫毛油	4000(MC)	0.1~0.3	增稠、成膜、粘合、保湿、润滑
眼线膏	4000(MC)	0.1~0.3	增稠、成膜、保湿、润滑
眼影膏	4000(MC)	0.1~0.3	增稠、成膜、保湿、润滑
牙膏	100000(HPMC)	0.5~1.0	增稠、保湿、润滑
口腔清洁剂	50(MC)	0.5~1.5	高分子表面活性剂,乳化、增稠

安全性　MC和HPMC已长期在医药、食品和化妆品中使用。无臭,无味,生理上是惰性的,它们已列入美国药典和食用化学品法典,被美国食品和药物管理局列为一般公认为安全的制品(GRAS)。它们的ADI25mg/kg(FAO/WHO,1985)。它们的生物降解性能也

很好，在20天后,96％MC降解。

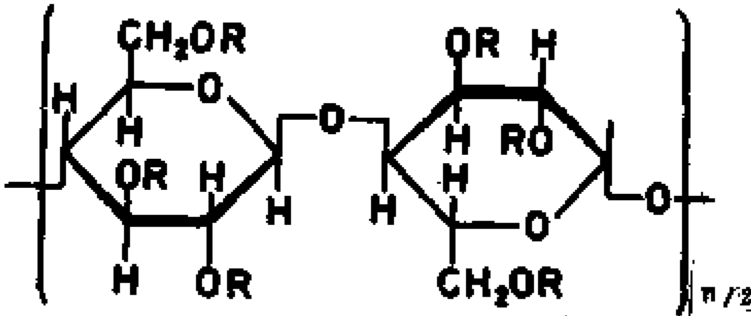
市售商品　国外市售的MC和HPMC商品见表1－4－29。国内产品:MC(山西晋县化工一厂、湖南湘潭化学助剂厂、辽宁锦西化工研究院),EC(上海试剂一厂、广州化学试剂厂)。

表 1-4-29　　国外市售MC和HPMC商品

	取代基含量/%		胶凝温度 t/°C(w=2%水溶液)	粘度η/mPa·s (w=2%溶液, 20°C)	商品名	生产厂家
	甲氧基	羟丙基				
MC	26~33		50~55	15~4000	Methocel A	The Dow Chemical Co
				5~8000	Metolose SM	Shin Etsu Chemical Products Ltd.
				20~100000	Celacol M&MM	British Celanese Ltd.
				25~4000	Cuminal	F.Henkel and CieGmbH
			~65	30~15000	Tylose	Kalle & CoA.G.
HPMC	28~30	7~12	60	15~4000	Methocel E	The Dow Chemical Co.
					Metolose 60SH	Shin Etsu Chemical Products Ltd.
	27~30	4~7.5	65	50~4000	Methocel F	The Dow Chemical Co.
					Metolose 65SH	Shin Etsu Chemical Products Ltd.
	23	10	65	10~400	Celacol HPM	British Celanese Ltd.
	19~24	7~12	75	35~15000	Methocel K	The Dow Chemical Co.
					Metolose 90SH	Shin Etsu Chemical Products Ltd.
	16.5~20	23~32	~70	5000~75000	Methocel J	The Dow Chemical Co.
HBMC	29.5~33.5	2.0~5.0 (羟丁基)	45~50	8000~20000	Methocel HB	The Dow Chemical co.

2. 羧甲基纤维素(Carboxymethylcellulose,CMC)[40]

结构式



羧甲基纤维素

R=H或$-CH_2COONa$；化学式:$[C_6H_7O_2(OH)_x(OCH_2COONa)_y]_n$，

式中$x=1.50\sim2.80$，$y=0.20\sim1.50$；$x+y=3.0$

y=DS(取代度)

羧甲基纤维素钠盐是一种阴离子型线性聚合物。它是当今用量较大和用途较广的水溶性聚合物。主要用于洗涤剂工业、食品工业和油田钻井液，化妆品用量只占约1%。

物理和化学性质　纤维素中的葡萄糖基元的三个羟基可不同程度地被羧甲基取代，取代度不同，就构成一系列不同型号的CMC。CMC是一种纤维素羧酸盐，其羧酸的酸性强度和醋酸相近，其pK值稍微受到取代度的影响。市售CMC是羧甲基纤维素钠盐。纯CMC是无臭、无味、奶白色、高流动性的粉末。市售CMC按粘度分级出售，分为低粘度、中粘度、高粘度和特高粘度。CMC是高亲水性聚合物，其平衡含湿量随取代度DS值的增加而增加。表1－4－30列出在25°C恒温条件下不同DS值的CMC在不同湿度下的平衡含湿量。CMC容易分散于水中，形成透明的粘胶体，它在水中的分散度与其DS值和相对分子质量有关。工业品CMC的DS值约为0.4～1.4，最常见的CMC其DS值在0.6～0.8之间。其粘度(25°C)由质量分数为1%溶液粘度为4.5Pa·s开始到质量分数为2%溶液的粘度为0.010Pa·s，与之相应的平均相对分子质量由100000到40000。CMC不溶于多数有机溶剂(如乙醇、丙酮、乙醚)。DS为0.7的CMC在加热和良好搅拌的条件下可溶于甘油，特别在少量水存在时CMC更易溶于甘油。在CMC水溶液中可容纳数量可观的甲醇、乙醇和丙酮等与水混溶的有机溶剂。例如每1体积质量分数为1%高粘度CMC水溶液中，在溶液变混浊甚至发生沉淀以前，最多可容纳1.6体积的乙醇，但低粘度的CMC水溶液，则最多可容纳3.5体积的乙醇。质量分数为1%CMC的水溶液pH值为6.5～8.5，其pH值为7左右保护胶体性质最佳。取代度DS在0.8以上的CMC耐酸性和碱性较好。CMC耐热性较稳定，25°C以下粘度迅速上升，45°C左右则变化较慢，80°C以上长期加热可导致粘度下降。25°C保持一周几乎无变化，以后则粘度逐渐降低。高粘度和高相对分子质量类型的CMC可形成高强度和韧性的薄膜。表1－4－31列出CMC的质量指标。

表 1-4-30　25°C时相对湿度对CMC平衡含湿量的影响

取代度(DS)	相对湿度			
	20%	40%	60%	80%
0.4	7.5	10.1	16.0	22.5
0.7	7.5	11.9	19.3	27.8
1.2	7.5	13.8	22.3	32.5

注:表中数字为25°C时的平衡含湿量/%

表 1-4-31　CMC 的 质 量 指 标

指　标		GB1904—80			FCC (1981)	FAO/WHO (1984)
		FH_6特高	FH_6	FM_6		
水溶液粘度η/Pa·s(w=20%)		1.2	0.8～1.2	0.3～0.6	0.025	—
钠的含量(Na)w/%		6.5～8.5	6.5～8.5	6.5～8.5	9.5(干燥后)	≤12.4(干基)
pH值(w=1%水溶液)		6.5～8.0	6.5～8.0	6.5～8.5	—	6.5～8.0
水分w/%	≤	10.0	10.0	10.0	—	—
氯化物(以NaCl计)w/%		≤3.0	≤3.0	≤3.0	—	0.5
重金属(以Pb计)w/%	≤	0.002	0.002	0.002	0.004	0.004
铁(以Fe计)w/%	≤	0.03	0.03	0.03	—	—
砷(以As计)w/%	≤	0.0002	0.0002	0.0002	0.0003	0.0003
含量(以干基计)w/%	≤	—	—	—	99.5	99.5
醚化度/%(干燥后 --CH_2COOH/无水葡萄糖)	≤	—	—	—	0.95	—
铅含量/mg·kg^{-1}	≤	—	—	—	10	10
干燥失重w/%	≤	—	—	—	10	12
游离乙醇酸盐w/% (干基乙醇酸钠计)	≤	—	—	—	—	0.4

溶液的流变性质　CMC的水溶液呈现线性高聚物的许多典型的流变性质。大多数情况下，CMC溶液具有假塑性，其特点为切速升高时溶液粘度下降。很多DS值为1.0左右的CMC产品其水溶液亦具有触变性。CMC在水中分散时产生许多聚集体，这些聚集体在剪切时会解聚，放置后会重新形成。溶液的粘度不仅取决于CMC溶液所经历的切变程序和方法，而且，与停止切变后至测量粘度所相隔的时间有关。

CMC溶液有无触变性不仅取决于纤维素羟基的取代度，而且，取决于取代基位置的均匀性。选择不同的原料，采用特殊的工艺条件，可制得取代度DS相同，而流变特性不同的产品，由具有触变性的苹果泥状物至流畅滑腻的糖浆状物。取代基均匀性亦可增加CMC溶液对酸类和被溶解离子的容忍度。

在溶液中，盐的存在可抑制CMC溶液中聚集体解聚，从而影响溶液的粘度。表1－4－32列出弱切变力的锚式搅拌器和强切变力的韦林氏(Waring)搅拌器对不同DS值CMC的盐溶液粘度影响。结果表明强切变力会导致聚合物链的断裂，但情况是很复杂的。

表 1－4－32　　搅拌作用对CMC水溶液和氯化钠溶液的粘度影响

DS	浓度 w/%	用锚式搅拌器搅拌后			用韦林氏式搅拌器搅拌后		
		蒸馏水	4%NaCl	26%NaCl	蒸馏水	4%NaCl	26%NaCl
		η/Pa·s	η/Pa·s	η/Pa·s	η/Pa·s	η/Pa·s	η/Pa·s
0.4	1	0.900	0.011	0.006	4.000	0.065	0.016
0.75	1	1.680	0.140	0.045	0.760	1.040	2.240
0.9	2	0.215	0.160	0.225	0.125	0.095	0.235
1.3	2	0.175	0.080	0.180	0.100	0.055	0.140

注：4%NaCl和26%NaCl溶液浓度均指质量分数

CMC在甘油－水混合溶剂中粘度比在水中的粘度要大得多。此外，CMC与羟乙基纤维素和羟丙基纤维素混合，存在粘度的协同效应。在室温下，质量分数为1%CMC水溶液(DS＝0.8)粘度1.5Pa·s，质量分数为1%HEC水溶液(MS＝2.5)粘度1.8Pa·s，质量分数为1%HPC水溶液(MS＝4.0)粘度为1.64Pa·s；质量分数为1%CMC：HEC(1：1)混合物溶液的粘度增至3.2Pa·s，质量分数为1%CMC：HPC(1：1)混合物溶液粘度增至3.28。

在pH值3～9范围内，pH值对CMC浓溶液的粘度影响很小。但pH值低于3时，CMC可能发生沉淀。pH值≥10时，粘度略有升高。含有质量分数为1.0%柠檬酸或乳酸和质量分数为5.0%醋酸的CMC溶液可在室温下保存数月后粘度没有明显的变化。

配伍性　羧甲基纤维素钠盐和铵盐可溶于水。与常见硬水中浓度相近的钙离子就会阻止CMC充分表现其最高粘度，其分散液是混浊的。当钙离子浓度更高时，CMC从溶液中沉淀出来。镁离子和亚铁离子对CMC的分散也有相似的影响。重金属如银、钡、铬、铅和锆的离子可使CMC从溶液中沉淀出来，多价阳离子Al^{3+}、Cr^{3+}、Fe^{3+}可以使CMC从溶液中沉淀出来。带有长链的季铵盐，如十六烷二甲基苄基氯化铵也可使CMC从溶液中沉淀出来。

CMC可与某些蛋白质发生作用，例如，大豆蛋白在等电点范围内是不溶解的，但可被CMC所胶溶。CMC对酪朊也有相似的胶溶作用。CMC与明胶相互作用使溶液粘度增加。

CMC作为高亲水性聚合物，其抗碱金属盐类的盐析能力远超过其他水溶性聚合物。

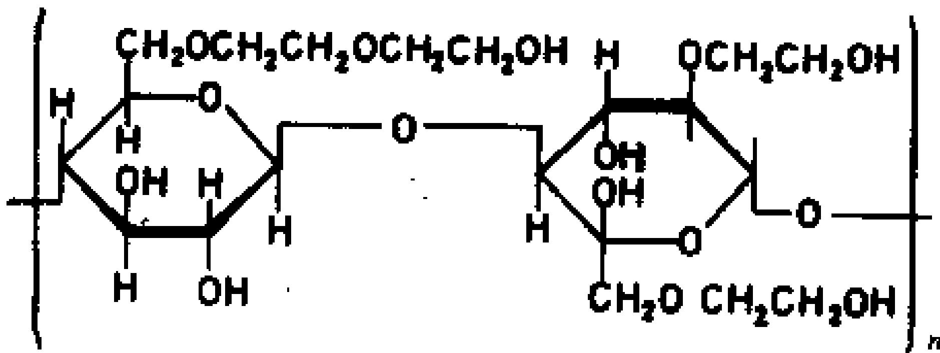
用途　CMC在化妆品工业中主要用作增稠剂、保湿剂、悬浮剂、赋形剂和保护胶体，用于膏霜、乳液和香波等。CMC特别适合用于牙膏作增稠剂，赋予特别爽利舒适的口感，使膏体具有适当的触变性，对牙刷有一定的粘附性。CMC还可作面膜的成膜组分、粉类化妆品的粘合剂和含药化妆品的赋形剂。CMC较重要的应用是用作洗衣粉和液洗的抗再沉积剂。由于CMC生产厂家较多，型号也很多，选用时一定要慎重，同一规格的不同厂家的产品配制的溶液流变性可能会出现较大的差别。

安全性　ADI　0～25mg/kg(FAO/WHO，1985)；LD_{50}(大鼠，经口)27g/kg，GRAS(FDA，§182.1745，1985)。皮肤斑贴试验表示，CMC没有皮肤刺激和过敏的迹象。

市售商品　国外生产CMC的工厂有50多家250种以上型号。Cekol(Vddeholm，瑞典)；AKU－CMC(Akzo Plastics bv，荷兰)；CMC－T，Purified CMC(Hercules Inc.北美)等。国内生产CMC的厂家：上海塞璐珞厂、陕西惠安化工厂、江苏太仓精细化工厂、上海青东化工厂、北京南苑化工厂、天津天助精细化学公司、黑龙江牡丹江化工厂、辽宁沈阳精制棉厂等。

3. 羟乙基纤维素(Hydroethylcellulose，HEC)[40,41]

结构式



羟乙基纤维素(HEC)是非离子型的水溶性纤维素醚，HEC是用途广泛的亲水胶体，纤维素衍生物的总销售量中，HEC仅次于CMC而名列第二。

物理和化学性质　市售HEC是白色至米黄色可自由流动的粉末。在实际应用中，HEC的MS值1.5～3.0，(DS值0.85～1.35)，常用的MS值1.8～2.5。HEC产品具有不同的相对分子质量，其质量分数为2%水溶液(25°C)的粘度可低至0.002～0.003Pa·s或高至100Pa·s，其加权平均相对分子质量为6.8×10^4～8.0×10^5。表1－4－33列出其典型性质。

表 1－4－33　羟乙基纤维素的典型性质

指标名称	HEC(Natrosol)(Hercules,Inc)	HEC(Cellosize)(Union Carbide)
灰分w/%	<4.0(以Na_2SO_4计)	3.0(以Na_2CO_3计)
水分w/%	<5.0	<5.0
颗粒大小(美制筛号)	普通级40目残留率<10% X级60目残留率<0.5% W级80目残留率<0.5%	95%通过20目 85%通过40目
表观密度/g·ml^{-1}	0.55～0.75	0.3～0.61
色泽	白色至微棕色	白色至乳白色
软化温度t/°C	135～140	>140
焦化温度t/°C	205～210	>205
取代度	—	0.9～1.0
醚化度	—	1.8～2.0
生物需氧量/mg·kg^{-1}(BOD)	250H型7000 250L型18000	— —

取代度较小的HEC溶于稀碱溶液(MS约0.3～0.5，DS约0.2～0.3)，HEC的碱溶液过去用于纺织品的浆纱和整理。市售大部分HEC产品均溶于冷水和热水，形成透明无色，不含残留物的透明溶液。这种溶液可冷冻而后溶化，或加热至沸腾后冷却均不发生胶凝作用或沉淀现象。HEC溶液的一些典型性质均列于表1－4－34。

表 1-4-34　羟乙基纤维素(Cellosize,Union Carbide)水溶液的典型性质(w=2%水溶液)[40]

相对密度(20℃)	1.0033
折光指数n(20℃)	1.336
pH值	6.0～7.0
凝固点t/℃	0
溶液中胀量因子*	0.835
色度(铂－钴标度w=2%溶液)	30
表面张力γ/mN·m^{-1}(25℃，w=0.01%～10.0%溶液)	64～69

* 胀量因子(Bulk factor)是给定量的疏松塑性粉末的体积与成型后体积之比

HEC不溶于大多数常用的有机溶剂。一些极性溶剂使可HEC溶胀或部分溶解。HEC的水溶液可容许用相当比例的水溶性有机溶剂稀释，如用丙酮、甲醇、乙醇、甲醛溶液和乙二醇等来稀释。表1－4－35列出HEC在一些有机溶剂中的溶解性。

表 1-4-35　HEC在有机溶剂中的溶解性(25℃)[40,41]

溶剂		溶解性	溶剂		溶解性
碳氢化合物	甲苯	不溶	胺和酰胺类	乙二胺	溶
	二甲苯	不溶		吡啶	不溶
	石油溶剂	不溶		二亚乙基三胺	溶
	苯	不溶		二甲基甲酰胺	溶
	煤油	不溶		二甲基乙酰胺	溶
	己烷	不溶		N－乙酰乙醇酰胺	不溶
氯化烃类	氯苯	不溶	醚类	乙醚	不溶
	四氯化碳	不溶		异丙醚	不溶
	三氯乙烷	不溶		1,4－二噁烷	不溶
	二氯乙烷	不溶		乙二醇－乙醚	不溶
	氯甲烷	不溶		乙二醇－甲醚	不溶
醇类	甲醇(无水)	不溶	多元醇类	二乙醇	溶胀
	丁醇(无水)	不溶		甘油	溶胀
	乙醇(无水)	不溶		丙二醇	溶胀
	乙醇(95%)	不溶	醛类	甲醛	溶
	乙醇：水(70：30)	部分溶解		丁醛	部分溶解
	(质量)　(60：40)	部分溶解	酸类	甲酸(w=90%)	溶
	(30：70)	溶解		冰醋酸	不溶
酯类	乳酸乙酯	不溶	油类	白矿油	不溶
	水杨酸甲酯	不溶		棉子油	不溶
	乙酸乙酯	不溶		猪油	不溶
	乙酸戊酯	不溶		亚麻子油	不溶
酮类	丙酮	不溶	其他	二甲基亚砜	溶
	3－戊酮	不溶		2－氯乙醇	溶
				酚	溶
				苯胺	不溶

HEC溶液可制成透明、无色，具有光稳定性和一定的机械强度的薄膜。这种薄膜无臭、无味，具有优良的抗油、抗油脂、抗脂肪和抗很多有机溶剂的特性。由于HEC吸湿性较强，它所形成的薄膜的物理性质在很大程度上取决于环境的相对湿度，薄膜吸水后塑性增加，在低温度的条件下，不易产生静电。若希望更柔软和韧性好的薄膜，可添加质量分数为10%～30%比较难挥发的增塑剂(如甘油、山梨醇、低相对分子质量的甘醇和聚甘醇、乙醇胺、磺化油等)。如需制备水不溶的HEC薄膜，可添加交链剂(如乙二醛、戊二醛、二羟甲基脲、水溶性脲甲醛和三聚腈胺－甲醛树脂等)使薄膜改性。表1－4－36列出HEC薄膜某些性质。

表 1-4-36　　HEC薄膜的性质(由溶液形成薄膜)

外　观	透明无色
相对密度d(25°C，R.H.50%)*	1.34～1.38
折光指数n(20°C，钠C线)	1.50～1.51
抗张强度(25°C，R.H.50%)/MPa	26～28
断裂伸长(25°C，R.H.50%)率/%	14～41
抗冲击强度(5°C，R.H.50%)/N·cm·cm^{-2} (低粘度级HEC不加增塑剂)	280～300
抗冲击强度(w=5°C，R.H.50%)/N·cm·cm^{-2} (加w=20%二甘醇增塑)	990
平衡含湿量(25°C)/%	
R.H.　10%	1.5～3.0
R.H.　45%	7.5～10.0
R.H.　65%	18～19.5
R.H.　90%	52～28

注：R.H.代表相对湿度

溶液的流变性质　HEC水溶液在大多数情况下表现出假塑性流体的特性。其溶液的粘度并不简单地依赖于相对分子质量，浓度和温度等通常的因素，而是强烈地依赖于粘度测定时的切变速度。切变速度越高，溶液的表观粘度下降得越显著。有时溶液经历过高速切变后，要回复到原先静止状态时的表观粘度可能存在一段时间的滞后，这种时间的滞后称为触变性(或称摇变现象)。上述两种反常的现象，在测定HEC溶液粘度时必需特别注意。在低的切变速度时HEC的分子排列是任意的，分子链高度地缠绕着，使其粘度较高;在高切变速度时，分子沿液流取向，以便减少液流的阻力。中等和高粘度的HEC溶液表现出高度的假塑性;低粘度的HEC溶液表现出假塑性程度较低，甚至接近于牛顿型流体。

HEC溶液有较好的切变稳定性。尽管HEC溶液是假塑性流体，但切变不会使它降解，也不会永久地使它丧失其粘度。例如质量分数为2%HEC溶液，在8200s^{-1}切变速度搅拌15min后，恢复其原来的粘度。在一般工业设备的搅拌条件下，HEC溶液保持其切变的稳定性。

随着HEC淀液浓度的增加，其粘度急剧上升。粘度对数－溶液质量分数有近乎线性的关系。可以用不同粘度等级的HEC，采用不同的浓度配制出具有相同外观粘度的溶液，

但其流变性质不一定相同。例如，质量分数为1％浓度QP－3000H牌号的HEC(Union Carbide)溶液与质量分数为3％浓度QP－300的HEC溶液有相同的表观粘度1500mPa·s，前者溶液表现出假塑性，而后者则为牛顿型流体。

温度升高，HEC溶液的粘度减小；溶液冷却后，又回复至原来的粘度。HEC溶液经历冰冻－熔化循环，加热至高温或煮沸，也不会发生沉淀和胶凝，不会引起永久性的粘度损失。温度对粘度的影响很大，要精确地测量粘度必需准确地控制温度。

在pH值2～12范围内，HEC溶液粘度变化很少。在pH值6.5～8.0范围，溶液具有最高的粘度。pH＜3时，由于酸化水解溶液，粘度略有下降，高温和高酸度可加速水溶性多糖的水解。在高的pH值时，热和光的作用可加速氧化降解的发生。

其他可溶性物质存在，对HEC溶液的粘度有显著的影响。蔗糖对HEC溶液的粘度影响最为突出。如果用蔗糖水作溶液配制质量分数为1％HEC溶液，其粘度为质量分数1％HEC水溶液的50倍。此外，由于细菌和霉菌的存在，会产生各种酶，这些酶可使HEC溶液发生降解，引起粘度下降。

HEC溶于水时，首先被水润温，颗粒表面吸水后很易形成结块，要达到完全溶解需要一段时间。市售的HEC有两种类型：表面处理过的HEC［如Cellosize QP型(Unión Carbide)和Natrosol R型(Hercule,Inc.)］和一般HEC。表面处理过的HEC，从润湿至溶解存在一段抑制期，抑制期可看作HEC水合所需的时间，在这段时间内溶液粘度没有明显的变化，经过这段抑制期后，聚合物开始溶解，溶液粘度较急剧地增加，最后HEC完全溶解。从开始溶解至完全溶解所需的时间称为溶解时间。水合时间和溶解时间的长短取决于HEC的型号、pH值和溶解温度。pH值越高，温度越高，水合时间和溶解时间越短。例如25°C时，Natrosol R型在不同pH值的水合时间和溶解时间：pH＝8.0，水合时间约7min，溶解时间约13min；pH＝7.0，分别为15min和15min；pH＝6.0，分别为47min和25min。在配制HEC溶液时必需连续地搅拌，直至完全溶解，中间不可停顿。配制未经表面处理的HEC溶液时，应更加小心，一般可采用下述方法之一进行；(A)在强烈搅拌的条件下，将HEC粉末喷洒或用筛网筛入溶液。(B)用与水不混溶的溶剂把HEC粉调成浆状(如用乙醇和丙酮)，再加入水中。(C)先与其需要添加的干的组分(如颜料、染料和其他填充剂)混合后，再加入水中。(D)先用质量分数为0.01％～0.05％表面活性剂润湿后，再加入水中。

配伍性　HEC的水溶液可与主要的水溶性胶和树脂溶液完全或部分地配伍。可配伍的有：阿拉伯胶、刺梧桐胶、黄蓍胶、瓜尔豆胶、硼酸化糊精、羟丙基纤维素、甲基纤维素、海藻酸钠、羧甲基纤维素钠盐。部分配伍的有：酪蛋白、淀粉、聚乙烯醇、白明胶。它与玉米醇溶蛋白不配伍。HEC是非离子型的水溶性纤维素醚，它对无机盐的容忍度是很宽广的。当混合溶液中，盐的比例小于HEC的比例时，要出现一些问题。然而，盐的比例比HEC的比例大得多，或在浓的或饱和的盐溶液(例如用HEC作为盐水的增稠剂)时，很多盐类可与HEC配伍。大多数氯化物(铵、钙、钠、镁、锌、锡、铁、亚铁、酸性铝盐等)、硝酸盐(钠、钙、镁、铵、铝、锌、铬、银盐等)、重铬酸钠、铁氰化钾、焦亚硫酸钾、过硼酸钠和硫酸铁等盐类的浓溶液和饱和溶液可与HEC配伍不会生成沉淀。硫酸盐(钠、铵、镁、锌、铝和铬盐等)、亚铁氰化钾、亚硫酸钠、硫代硫酸钠和磷酸氢二钠与HEC不配伍会产生沉淀。HEC对高浓度电解质增稠是很突出的。

用途　HEC在工业上应用很广泛，在化妆品工业、洗涤用品和制药工业中HEC主要用作增稠剂、悬浮剂、乳液稳定剂、乳化剂、薄膜形膜剂、粘结剂和水分保留剂等。由于HEC具有高效增稠作用;其溶液有优良流变特性、耐切变稳定性、没有浊点和对盐容忍度高，并且几乎完全没有毒性和皮肤刺激性。HEC已广泛应用于发胶、摩丝、香波、膏霜、乳液、油膏、牙膏、肥皂、泡沫浴剂、啫喱型制剂和各类美容化妆品等。

安全性　HEC一般被认为是口服无毒的，对人类皮肤的接触也是无刺激性。对小白鼠进行急性及亚急性经口毒性试验，经过两年的饲养，没有发现有害的影响。粉末和稀溶液对人眼和白兔眼进行接触试验，只引起中等程度以下的炎症，并在1～2天内复原。对人体进行皮肤斑贴试验表明，其刺激性不超过小麦淀粉，也没有过敏反应。HEC不宜用于针制药品。经美国联邦药物管理局批准，HEC可用作与食品直接接触的粘合剂和覆盖层，但未被批准用作直接的食品添加剂。

市售商品　表1－4－37和表1－4－38列出市售Cellosize和Natrosol各种型号的产品。

表 1-4-37　　Cellosize系列HEC的粘度分级范围(Union Carbide)[40]

溶液浓度 w/%	Cellosize HE 商品名和粘度等级		粘度范围η/mPa·s (LVFBrookfield 粘度计，25°C)	粘度计转子号	粘度计的转速 /r·min^{-1}
	WP/QP	09L	75～112	1	30
5	WP/QP	09H	113～150	1	30
	QP	3L	215～282	2	60
	WP	3H	283～350	2	60
2	QP	40	80～125	1	30
	WP/QP	300	300～400	2	60
	QP	4400	4800～6000	4	60
	QP	10000	6000～7000	4	60
1	QP	15000	1100～1500	3	30
	QP	30000	1500～1900	3	30
	QP	52000	2400～3000	3	30
	WP	52000HP	2700～3300	3	30
	QP	100MH	4400～6000	4	30

注:QP为经过表面处理容易分散的产品

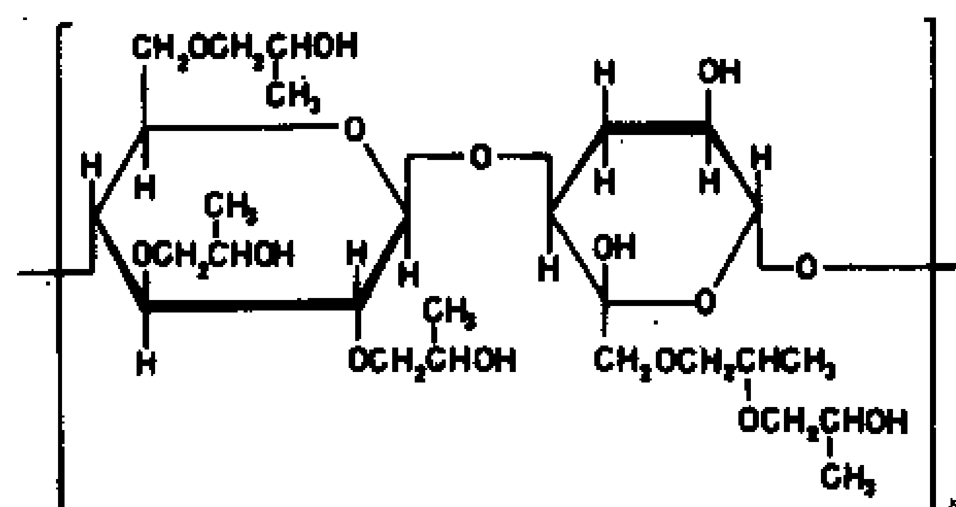
表 1-4-38　　Natrosol系列HEC粘度分级规范(Hercules)[41]

商品的粘度型号	不同浓度水溶液的Brookfield粘度η/mPa·s(25°C)		
	1%(以干样品w%计)	2%(以干样品w%计)	5%(以干样品w%计)
HH	3400～5000		
H4	2600～3300		
H	1500～2500		
MH	1000～1500		
M		4500～6500	
K		1500～2500	
G		150～400	
E		25～105	
J			150～400
L			75～150

注: 所有型号都有不同摩尔取代度的产品:150(MS=1.50),180(MS=1.80),250(MS=2.50),有些型号有300(MS=3.0)。所有型号和等级的产品都有经表面处理，能快速分散的产品，这类产品都在商品名中加R字尾

4. 羟丙基纤维素(Hydroxypropylcellulose,HPC)[42,43]

结构式



$n=75\sim1500$

羟丙基纤维素(HPC)是非离子型的水溶性纤维素醚，它兼有各类纤维素衍生物的一些特性。它可溶于水，亦可溶于极性的有机溶剂，具有高的表面活性和优良的塑流特性。

物理和化学性质　市售的HPC是白色、无臭无味的颗粒或纤维状的粉末。可燃。具有热塑性。在氮或氧气氛中，加热至450～500°C，只留下很少的无机物残渣，纯度大于99.5%的HPC的堆积密度为0.5g/ml，含水分小于质量分数为5%。HPC在给定的相对湿度条件下，平衡吸湿量比其他纤维素醚低。其质量指标(FAO/WHO，1984)：羟丙氧基团($-CH_2CHOHCH_3$)质量分数≤80.5%，干燥失重≤10%，硫酸盐灰分质量分数≤0.5%，质量分数为1%溶液的pH值为5.0～8.0，砷(以As计)≤3mg/kg，铅≤10mg/kg，重金属(以Pb计)≤40mg/kg。

HPC溶于水和大多数极性溶剂。在40°C以下，几乎无限地溶于水；但45°C以下，它会由溶液沉淀出来。表1－4－39列出HPC溶液的典型性质。

表 1-4-39　　HPC水溶液的典型性质

相对密度d(w=2%溶液，30°C)	1.010
折光指数n(w=2%溶液)	1.337
表面张力γ/mN·m^{-1}(w=0.1%溶液)	43.6
界面张力/mN·m^{-1}(w=0.1%溶液)(HPC和精制白矿油界面)	12.5
HPC在水中胀量/cm^3·g^{-1}	0.333
pH值(w=1%溶液)	5.0～8.8

HPC可以通过水溶液或有机溶剂溶液形成透明柔软薄膜，也可通过热或型加工成膜。产生的膜断裂伸长达50%，耐油性好，可热封。

HPC水溶液对化学和生物降解也敏感。MS＝4.0的HPC能较耐化学和生物降解。HPC溶液会发生酸化水解和碱催化氧化降解。为了减少酸化水解，将溶液保持在较低温度和pH6～8范围。用缓冲溶液将pH保持在6～8范围和添加抗氧化剂可减少氧化降解。紫外线也可使HPC降解，要保持HPC溶液粘度的稳定性，需要避免光照和添加紫外线

吸收剂。HPC水溶液对某些微生物和酶很敏感，长期保存需加防腐剂，HPC有机溶剂的溶液可不加防腐剂。

HPC还可与一些高相对分子质量、高沸点的蜡和油类共熔，改变其粘度、硬度和抗龟裂性。在高温下，某些蜡类是HPC很好的溶剂，如乙酰单甘酯、聚乙二醇、聚丙二醇、松油和牛油脂肪酸等。

溶液的流变性质　HPC溶液是润滑的流体，它表现出很低程度组织结构和触变性，它的溶液在高切变速度时是假塑性的，但它有很好的耐切变降解的特性。HPC溶液的粘度取决于HPC的型号(即MS,MS=3～4.5)、相对分子质量、浓度和温度。表1-4-40列出市售HPC的型号、浓度、粘度和相对分子质量。

表 1-4-40　市售HPC(Klucel,Hercules,Inc.)的型号、浓度、粘度和相对分子质量(25°C)

商品名 Klucel	浓度 w/%	粘度 η/mPa·s	近似相对分子质量 Mr
H	1	1500～2500	1000000
M	2	4000～6500	800000
G	2	150～400	300000
J	5	150～400	150000
L	5	75～150	100000
E	10	300～700	60000

温度升高，其粘度下降。在40～45°C，HPC溶液会发生沉淀；溶液冷却后，沉淀会重新溶解。HPC的乙醇溶液的粘度和浓度的关系与HPC水溶液相似。表1-4-41列出HPC乙醇溶液浓度对其粘度的影响。表1-4-42列出HPC典型有机溶剂的溶液的粘度。

表 1-4-41　HPC乙醇溶液的浓度对溶液粘度的影响(25°C，Brookfield粘度计，单位:mPa·s)

HPC浓度 w/%	HPC粘度等级(Hercules,Inc.)		
	Klucel H(高粘) M_w～1000000	KlucelG(中粘) M_w～300000	KlucelE(低粘) M_w～60000
0.5	300	15	3
1.0	2000	40	4
2.0	25000	300	6
3.0		1000	10
5.0		10000	25
10.0			250

表 1-4-42　　　　HPC有机溶剂溶液的典型粘度值

溶　剂	溶液粘度 η/mPa·s	溶　剂	溶液粘度 η/mPa·s
w=1% 浓度的高粘度HPC溶液(Klucel H.溶液)			
冰醋酸	3600	甘油：水(3：7)	2880
丙酮	1120	异丙醇(w=95%)	1480
丙酮：水(9：1)	560	异丙醇(w=99%)	2000
叔丁醇	2800	异丙醇：二甲苯(3：1)	1520
叔丁醇：水(9：1)	2320	乳酸	11800
乙酸丁酯	950	甲醇	600
二乙醇单丁醚	2800	甲醇：苯	920
二乙醇一乙醚	2160	乙二醇一甲醚	1880
氯仿	8000	氯甲烷	9000
环己醇	6800	氯甲烷：甲醇(9：1)	3800
环己酮	2720	甲乙基酮	1280
二甲基甲酰胺	1160	丙二醇	9400
二甲基亚砜	2360	吡啶	1560
二噁烷	2080	四氢呋喃	1600
乙醇	1280	甲苯：乙醇(3：2)	960
甲酸	140		
w=6%浓度的低粘度HPC溶液(Klucel L溶液)			
丙酮	75	异丙醇	250
正丁醇	250	乙酸甲酯	350
叔丁醇	600	氯甲烷	1200
乙二醇一甲醚	220	甲乙基酮	175
乙醇	110	四氢呋喃	105
乙酸乙酯	270		

注: 使用Brookfield粘度计测量;HPC为Hercules,Inc.产品

配伍性　HPC可与大多数水溶性树脂和胶配伍，制得均匀的溶液和干的混合物。其中包括：羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、甲基纤维素、明胶、酪蛋白酸钠、聚氧乙烯、聚乙二醇，聚乙烯醇、瓜尔豆胶、海藻酸钠和刺槐豆胶等。HPC溶液与羧甲基纤维素和海藻酸钠水溶液复配时，有粘度协同增加作用。HPC与非离子聚合物羧乙基纤维素、甲基纤维素和瓜尔豆胶的复配物的粘度比预料的粘度要低。

HPC无机盐水溶液的配伍性取决于盐的种类和盐的浓度。较高浓度的盐溶液倾向使HPC呈高度溶胀的沉淀从溶液盐析出来。表1－4－43列出与中等粘度的HPC配伍的各种盐和相应的浓度。

用途　HPC在化妆品中主要用作增稠剂、稳泡剂、成膜剂、粘合剂和乳液稳定剂。HPC可溶于醇－水体系和很多有机溶剂，它可用作这类体系产品的增稠剂，如膏霜、乳液、止汗剂、香水，古龙水和头发定型剂等。

安全性　HPC已被美国食品和药物管理局列为食品添加剂(21CFR172.870)。

表 1-4-43　　一些盐类与中等粘度HPC的配伍性①

盐　类	盐的浓度w/%			
	2	5	10	50
磷酸氢二钠	×②	—	—	—
碳酸钠	○	×	—	—
硫酸铵	○	×	—	—
硫酸铝	○	×	—	—
硫酸钠	○	×	—	—
亚硫酸钠	○	×	—	—
硫代亚硫酸钠	○	×	—	—
醋酸钠	○	○	×	—
氯化钠	○	○	×	—
亚铁氰化钾	○	○	×	—
氯化钙	○	○	○	×
硝酸钠	○	○	○	×
氯化铁	○	○	○	×
硝酸铵	○	○	○	×
硝酸银	○	○	○	×
蔗糖	○	○	○	×

注: ①试验方法是将质量分数为2%浓度HPC加入各种浓度的盐溶液中，最终HPC浓度约为质量分数0.1%

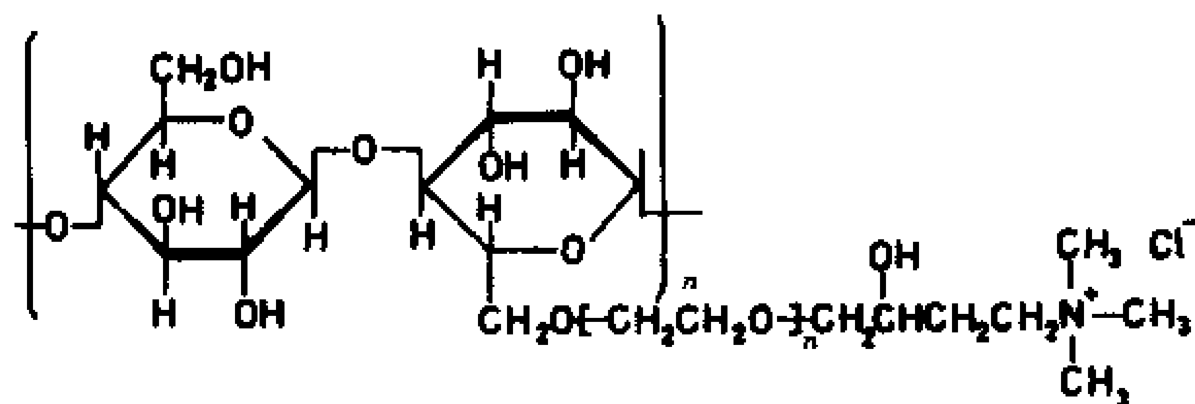
②×=不配伍，○=配伍

对皮肤不会产生刺激和过敏。它在生理上是惰性的，可用于口服药物。

市售商品　HPC,Klucel(Hercules,Inc.，见表1-4-40);Nisso　HPC(Nippon Soda)。

5. 季铵化羟乙基纤维素(Quaternized hydroxyethyl cellulose)[44~50]

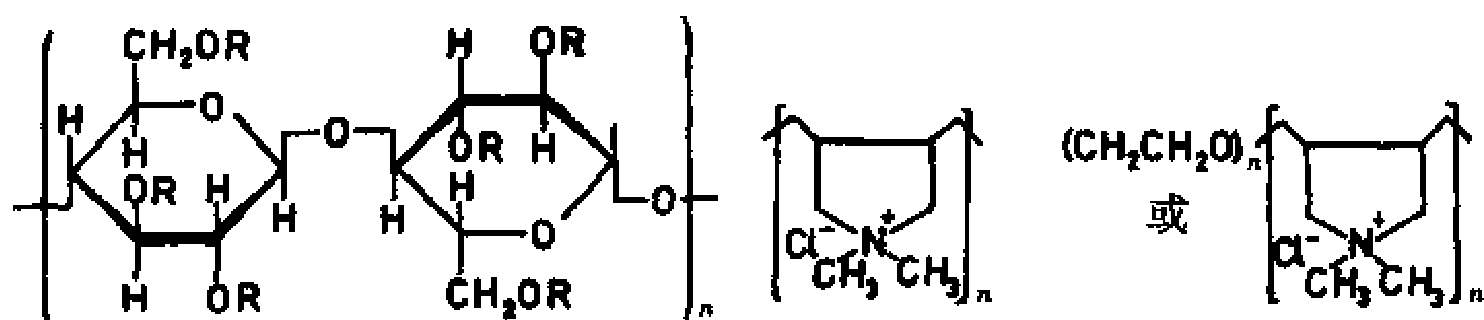
结构式



R=(CH_3—):羟乙基纤维素与烷基三甲基氯化铵的共聚物(Polyquaternium-10(CTFA名)，如JR-125，JR-400，JR-30M;Quatrisolf LR.LeogardG.Celquat-SC-240)。

R=C_{12}~C_{18}烷基或油脂烷基:烷基改性的季铵化羟乙基纤维素[Polyquaternium-24(CTFA名)，如Quatrisolf LM-200。Crodacel QL.QM.QS也属这类，但每个葡糖酐基元含1,2摩尔脂基季铵化基团]。

R=H,$-(CH_2CH_2O)_n-$H,



羟乙基纤维素与二烷基二甲基氯化铵的共聚物

(Polyquaternium－4(CTFA名), CelquatL200, Celquat H－100)

(1) 羟乙基纤维素与烷基三甲基氯化铵共聚物[Polymeic quaternary ammonium salt of hydroxyethyl cellulose, polyquaternium－10(CTFA名)]

物理和化学性质　羟乙基纤维素与烷基三甲基氯化铵共聚物(简称聚季铵－10)是阳离子纤维素醚。它是白色或淡黄色可自由流动的粉末。易溶于水和水混溶的溶剂混合物，不需加热或长时间及强烈的搅拌，就可制得均匀的溶液。溶液无色或淡黄色，透明。表1－4－44列出市售聚季铵－10的物理性质。

表 1-4-44　　聚季铵－10的物理性质

性质		JR系列 (Union Carbide)			Celquat SC系列 (National Starch)		上海赛璐珞厂	上海高维
		JR－125	JR－400	JR－30M	Celquatsc－240	Celquat SC－230M	P－cc	GW－400
外观		白色至淡黄色粉末	白色至淡黄色粉末	白色至淡黄色粉末	浅棕色粒状粉末	浅棕色粒状粉末	白色或微黄色粉末	白色或微黄色粉末
粘度 Brookflied LVF粘度计	粘度计转子号	1	2	3	1	2	—	—
	粘度计转速/r·min⁻¹	30	30	30	20	20	—	—
	溶液浓度w/%	2	2	1	2	1	2	2
	温度t/℃	25	25	25	21	21	21	2.1
	粘度η/mPa·s	75～175	300～500	1000～2500	400	1500	100～600	100～600
挥发物w/%		<6.0	<6.0	<6.0	93%(不挥发物)	93%(不挥发物)	—	—
水分w/%		—	—	—	—	—	<7	<7
水不溶物w/%		<0.5	<0.7	<1.0	0.3	—	—	
灰分(以NaCl计)w/%		<3.0	<3.0	<3.0	—	—	<4.5	<4.5
含氮量w/%		—	—	—	2.1	2	1～2	1～2
pH值(w=2%水溶液, 21℃)		—	—	—	7	7	6～7	6～7
粒度	通过20目/%	>95	>95	>95	—	—	—	—
	通过40目/%	>85	>85	>85	—	—	—	—

聚季铵－10不溶于乙醇和异丙醇，但它的溶液可用这些醇稀释，制成其混合溶剂的溶液，它的水溶液对醇的容忍度随聚合物的浓度改变。它有很好的增稠作用，可不需使用其他辅助的增稠剂就可制得粘稠的制品。它能形成无色、透明、不粘的薄膜，在头发表面形成的薄膜，在高湿度条件下，仍能有很好的定型作用，其保持头发卷曲的能力优于其他同类的聚合物，且薄膜带正电荷，能中和头发上的负电荷，具有很好的调理性。

聚季铵－10溶液会滋生细菌，很多霉菌产生的纤维素酶会使其催化降解。制备其溶液时，需要良好的卫生条件和添加适量的防腐剂(如对羟基苯甲酸酯类、咪唑啉基脲、2－硝基－2－溴－1,3丙二醇等)。含有质量分数2％～10％乙醇和丙二醇的体系是稳定的。聚季铵－10在较高或较低的pH值范围会发生水解，在pH值4～8范围内稳定性高。

季铵化羟乙基纤维素是发类化妆品中使用的一类较重要的阳离子聚合物。阳离子聚合物对人类头发有高的亲合作用。头发有低的等电点(约为pH3.67)，在等电点以上，头发带有负电荷，带正电荷的制剂(阳离子)被吸引附在其上。单一功能的阳离子制剂(如季铵盐类的阳离子表面活性剂)对头发的角蛋白也有较高的亲合作用，对头发纤维表面有调理作用。染色、着色试验表明，只有阳离子制剂烷基部分接近8～10个碳原子时才表现出较好的亲合作用，这也表明，在水相中除使分子与角蛋白结合的静电键合外，还需有足够的范德华引力。随着阳离子结构部分的相对分子质量的增大，吸附作用也增强，亲合作用更突出。这是因为悬浮液中分子所受束缚增大，其结构变为较少的亲水性，使阳离子聚合物由水相向角蛋白相分配转移。JR型阳离子纤维素醚(Union Carbide)是最常见的季铵化羟乙基纤维素。它在头发上的吸附和脱附已被较详细地研究过。JR型聚合物有较低的电荷密度670(即单位正电荷所占有的相对分子质量的份额)和高极性基密度。放射性示踪原子方法对JR型聚合物在漂白后的头发上的吸附和吸附后漂清脱附的试验表明：质量分数为0.1％浓度JR－125溶液中，漂白过的头发在开始的3～4min内吸附量随时间急剧上升，约1h以后吸附量8mg/g头发，随后，吸附量增加缓慢，8天后，吸附量达35mg/g头发。表1－4－45比较JR聚合物和HEC对漂白过的头发的亲合性。从表中数据可看出JR聚合物对头发亲合性比HEC大5～8倍。

表 1-4-45　JR聚合物与HEC对漂白过的头发的亲合性的比较(w＝1％水溶液)

样　品	头发束编号	用100ml水清洗次数	吸附量/ μg聚合物mg^{-1}头发	聚合物吸留率/％
JR聚合物	1	3	2.49	49.8
JR聚合物	2	6	1.75	35.0
JR聚合物	3	9	2.28	45.6*
JR聚合物	4	12	1.55	31.0
Cellosize HEC	5	3	0.299	6.10
Cellosize HEC	6	6	0.321	6.55
Cellosize HEC	7	9	0.368	7.51
Cellosize HEC	8	12	0.326	6.65

注：3号样品比2号样品聚合物吸附量大，可能是3号样品的原始吸附量较高

聚合物的相对分子质量、溶液的浓度和pH值、盐存在、表面活性剂的存在和浓度、头发受损伤的程度等因素对JR聚合物在头发的角蛋白上的吸附都有影响。对市售三种不同粘度等级(250000、400000、600000)的JR聚合物在漂白过的头发上的吸附表明，最低相对分子质量的JR聚合物吸附最快，程度也最大。高分子的JR聚合物由于渗透受到限制，其吸附很快达到饱和。当浓度由质量分数0.01％增至1.0％时，JR聚合物吸附量增加6倍，但浓度增加，扩散减慢。在pH值7时吸附量最大。在酸性溶液中，由于氢离子的存在，减少了纤维表面的净负电荷，pH3时的吸附量比pH7吸附量低15％。pH10时吸附量比pH7吸附量低30％。JR聚合物溶液添加质量分数为0.1％氯化钠，使其吸附量减少2/3。这可能是由于头发上的吸附位置被屏蔽(即竞争性抑制作用)。尽管钠离子对头发的亲合作用比JR聚合物小，但在这样浓度条件下，钠离子浓度比JR聚合物的阳离子电荷浓度大20倍。其他盐类，如镧和钙对降低JR聚合物吸附量有较大的影响，三价离子(如镧、铝和铁离子)影响最大、二价离子(如钙和亚铁离子)次之，单价离子影响最小。被化学漂白过的头发在其表面带负电的部位的浓度较高，可吸引阳离子，并且具有多孔性，它吸附JR聚合物的量比正常头发大一个数量级。

表面活性剂的添加会减少JR聚合物在头发的吸附。阴离子和阳离子表面活性剂影响最大。阴离子表面活性剂与JR聚合物形成络合物，中和聚合物的正电荷。阳离子表面活性剂与阳离子性JR聚合物之间存在竞争性的抑制作用。两性表面活性剂影响也较大。非离子表面活性剂(如$C_{12\sim15}$脂肪醇醚类)对JR聚合物在头发吸附量的下降影响最小。JR聚合物与阴离子表面活性剂(如十二烷基硫酸酯钠盐、SLS)相互作用，形成络合。随着SLS浓度增加。首先吸附在聚合物的表面，形成第一吸附层，中和了聚合物的正电荷，其溶解度可能减少，甚至有时会产生沉淀。这种新形成络合物有高的表面活性，随着阴离子表面活性剂与JR聚合物含量比增大，第二吸附层形成，整个络合物带有负电荷，也增加了络合物的溶解度，络合物又会完全溶解。质量分数为0.1％JR聚合物和质量分数为1％SLS形成的络合物实际上是吸附在头发上，用水冲洗后，仍有60％的络合物牢固地被吸留在头发上(约每克头发吸留0.1mg络合物)。这些络合物的形成延缓了阴离子表面活性剂对皮肤的强烈的渗透作用，从面降低对皮肤的刺激性。

在蒸馏水中，JR聚合物从头发脱附是很慢的，30min后脱附量低于30％。用香波反复清洗可除去大部分JR聚合物。原先吸附JR聚合物2.20μg/mg头发，一次清后留下1.18μg/mg头发(吸留率53.6％)，二次清洗留下0.89μg/mg头发(吸留率40.4％)，三次清洗留下0.59μg/mg头发(吸留率27.0％)。这性质对JR聚合物应用很重要，上述数据说明JR聚合物不会在头发上过量积聚，使头发变硬。

溶液的流变性质　JR聚合物水溶液的流变性质与聚合物相对分子质量有关。JR－30M(相对分子质量约为600000)在低和高切变速度时，表现出假塑性，即切变速度增加，粘度下降。JR－125和JR－400(相对分子质量分别约为250000和400000)在低切变速度时近乎牛顿型流体，在高切变速度时为假塑性。在水－乙醇体系中，其流变性质与水溶液相似，随着乙醇的含量增加，粘度上升，在乙醇含量质量分数为50％时，达到最大值。表1－4－46列出Celquat SC－240(National Starch,与JR－400相近)的粘度和浓度的关系。

表 1-4-46 Celquat SC—240粘度与浓度关系(pH7,22°C,RVF粘度计,20r/min)

固体含量w/%	0.2	1.0	1.5	20	3.0	4.0	5.0
粘度η/mPa·s	20	50	150	400	1700	5250	10500

配伍性 JR聚合物是阳离子纤维素醚，它与阴离子的水溶性聚合物不配伍，可与HEC和HPC配伍。与阴离子表面活性剂配伍时，在接近等摩尔的情况下，会产生沉淀，但浓度较低或阴离子表面活性剂与JR聚合物含量比约为5∶1时，可制得透明的溶液。在实际应用中比值更高，配伍上不会出现问题。

与表面活性剂配伍时，会减少JR聚合物在头发上的吸收作用。月桂基硫酸酯三乙醇胺盐(TEALS)、月桂醇醚(EO)、十二烷基苯磺酸钠(LAS)、月桂基二甲基甜菜碱等有降低JR聚合物在头发上沉积的作用。$C_{12\sim15}$脂肪醇醚和两性的咪唑啉型表面活性剂影响最小。

用途 JR聚合物主要用作发类制品的调理剂(如二合一香波、护发素、摩丝和发胶等。)有良好的定型、梳理、光泽和抗静电作用。也可用于护肤制品、赋予产品润滑、柔软和无油腻感觉。用量范围质量分数为0.2%～2.0%。

安全性 经人皮肤敷贴试验证实JR聚合物不会引起皮肤刺激和过敏。JR－400和JR－125一次性LD_{50}(鼠)>16.0g/kg(0.20g/ml玉米油悬浮液)，JR－30M LD_{50} 10.3～16.8g/kg。粉末和质量分数为2%～5%溶液对眼睛无刺激。此外，与阴离子表面活性剂配伍后，有延慢阴离子表面活性剂的渗透作用，缓解了其对皮肤的刺激性。

市售商品 JR－125,JR－400,JR－M30(Union Carbide);Celquat SC－240,SC－240C,SC－230M(National Starch and Chemical Co.);Leoguard－GP(日本，Lion)。阳离子聚合物P－cc(上海赛璐珞厂);GW－400(上海高维);Y－JR－400(江苏宜兴市助剂化工厂)。

(2) 烷基改性的季铵化羟乙基纤维素(Alkyl modified hydroxyethyl cellulose quaternary,或Polyquaternium－24)[46,47,50]

物理和化学性质 烷基改性的季铵化羟乙基纤维素中每个葡萄糖酐基元含有脂肪烷基季铵化基团1.2mol，约为很多阳离子聚合物的2倍。它兼有纤维素醚和传统的脂肪烷基季铵化合物的特点。溶于水，可与阴离子和两性表面活性剂匹配，增稠效果显著。由于它有一个脂肪烷基季铵化基团通过共价键与纤维素骨架相连接，使它具有较高的表面活性和中等的抗菌活性，在应用方面的调理性，润滑性和光泽都有所改进。市售这类产品Crodacel QL(月桂基改性，Croda公司)和Crodacel QM(椰子脂基改性)是淡黄色透明粘液，Crodacel QS(硬脂基改性)是乳白色粘液。它们总固体含量质量分数为20%～24%，灰分质量分数为≤3%，含氮量质量分数为0.4%～0.7%，质量分数为1%溶液pH为5.0～8.0。Crodacel QL和QM易溶于水。Crodacel QS需要温热才可制成均匀的溶液。与一般阳离子纤维素醚不同，Crodacel系列具有较高的表面活性。表1－4－47列出几种聚合物的表面张力。

Crodacel系列还具有较好的成膜性能，生成薄膜不会发粘，它也可与其他聚合物配伍，用作薄膜的改进剂。

表 1-4-47　　几种聚合物表面张力的比较

	表面张力γ/mN·m⁻¹	
活性物浓度w/%	0.2	1.0
Crodacel QL	48.2	47.3
HEC	57.8	56.3
JR聚合物	68.8	70.0

根据染色试验(Rubin Dye Test)证实，Crodacel系列对头发有较高的亲合作用，但不会积聚在头发上，使头发粗糙和无光泽。质量分数为0.5%Crodacel QM和染料的溶液，经4次处理后吸附量11mg染料/g头发，随着处理次数增加，吸附量增加，经8次处理后吸附量恒定为20.8mg染料/g头发，若再增加处理次数吸附量也不变。

用途　烷基改性的季铵化羟乙基纤维素是香波和护发素优良的调理剂，它不会在头发上积聚，一般用量质量分数为0.5%～1.0%。它在干梳性能方面优于JR聚合物。它用于发胶和摩丝作成膜剂，并有发泡和稳泡作用。它也用于皮肤清洁剂，有很好的调理作用。

安全性　Crodacel QM和QS(w=0.4%和w=0.25%活性物)对眼睛(兔)有些微的刺激性。Crodacel QM(w=0.6%活性物)和Crodacel QS(w=0.25%活性物)对皮肤(兔)没有刺激，一次刺激指数分别为1.53和0.0。Crodacel QM LD_{50}>5g/kg体重。

市售商品　Crodacel QL.QM,QS(Croda);Quatrisoft LM－200(Amerchol Corp)。

(3) 羟乙基纤维素与二烷基二甲基氯化铵的共聚物[Copolymer of hydroxyethylcellulose and dialkyldimethyl ammonium ehloride;Polyquaternium－4(CTFA名)，即聚季铵－4]

物理和化学性质　表1－4－48列出市售聚季铵－4Celquat H－100和L－200的物理性质。

表 1-4-48　　Celquat H100和L—200(Natinal Starch)的物理性质

	Celquat H－100	Celquat L－200
外　观	淡黄色粒状粉末	淡黄色粒状粉末
不挥发物w/%	93	93
含氮量w/%	1	2
灰分w/%	3	3
堆积密度/g·mL⁻¹	0.48	0.48
粘度(w=2%，21℃，RVF粘度计*2转子)	约600	约100
pH值(w=2%水溶液，21℃)	7	7
膜的性质		
抗张强度/MPa	22.4	14.8
伸长率/%①	60	70
Sward氏硬度②	12	12

注：①21℃、R.H.50%平衡24h的干膜
②0.5mil(密耳)(1mil=0.025mm)厚的膜，21℃、R.H.50%平衡24h

Celquat　在20℃水中可轻易地扩散和迅速地溶解。加热或较激烈地搅拌可加速溶解，完全溶解一般需要1h。它不溶于乙醇和异丙醇，但其水溶液可用这些醇来稀释。一般浓度的聚合物，其含醇量最高可达质量分数为60％。其水－醇溶液可把聚合物加至水－醇混合物中或用醇稀释其水溶液配制。70/30水－醇溶液的粘度较相同浓度的水溶液高。其流变性质与JR－400聚合物相近。在pH3～8范围内，抗水解稳定性较高。pH＞8时，会发生水解，使pH值下降。一般纤维素型增稠剂可提高它的增稠效率，如HEC和HPC。Celquat能与一些常用的阴离子和两性表面活性剂配伍，其配伍性与表面活性剂的选择和浓度，Celquat本身的品种选择及其浓度有关。它们与月桂基肌氨酸酯钠盐和椰子酰胺基丙基甜菜碱配伍性较好。与其他一些表面活性剂的配伍性范围见表1－4－49。

在微生物和酶的作用下Celquat会降解，使用时需添加防腐剂，常用防腐剂有p－羟基甲酸酸甲酯、咪唑啉基脲、2－硝基－2－溴－1,3－丙二醇等。

表 1－4－49　Celquat H－100和L－200与一些表面活性剂配伍范围(w%)

表面活性剂浓度w/%	Celquat H－100浓度w/%			Celquat L－200浓度w/%		
	0.5	0.75	1.0	0.5	0.75	1.0
月桂基硫酸酯铵盐	0～14.3	0.75～20	0.85～20	透明:0～6.5 13.5～20	16.5～20	17.5～20
月桂醇醚硫酸酯钠盐	0～20	0～20	0～20	0～20 范围稍有混浊		
椰子基酰胺基丙基甜菜碱	0～16.5	0～13.5	0～12.5	0～16.5	0～16.5	0～16.5
月桂基硫酸酯三乙醇胺盐	0～20	0～20	0～20	透明:0～10 稍混浊:10～20	透明:0～5.5 稍混浊:5.5～12.5	稍混浊:0～10.5

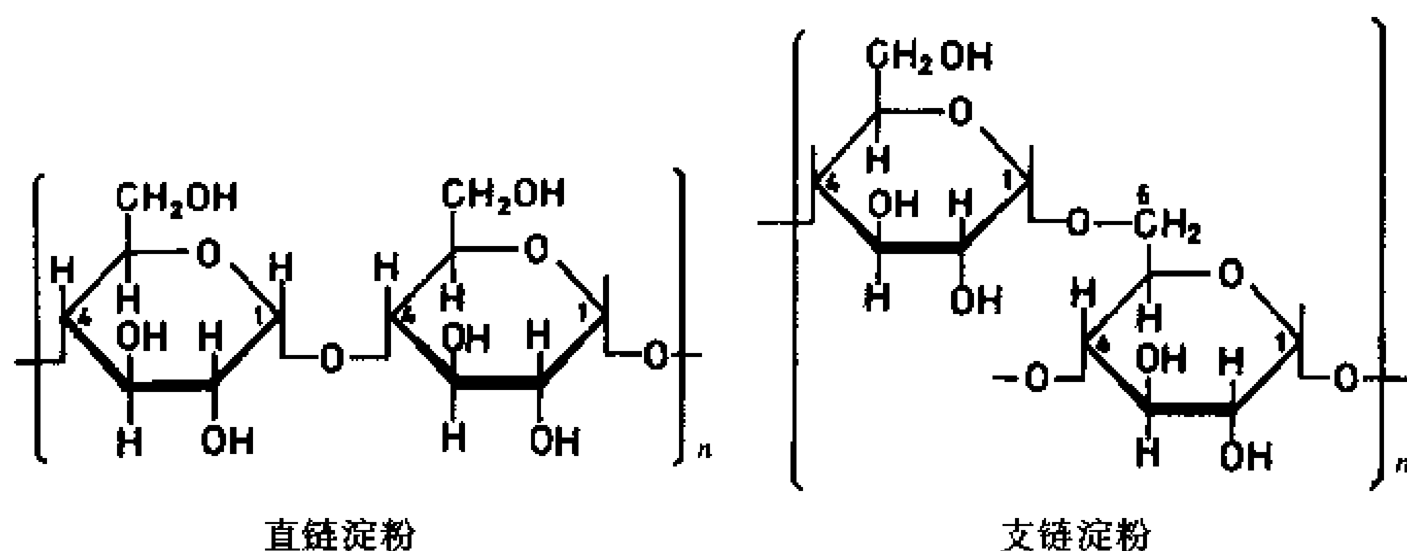
用途　由于Celquat系列对头发和皮肤表面有较好的亲合作用，故使它们成为香波、护发素、发胶和摩丝等类发用产品优良调理剂、成膜剂和增稠剂，它能赋予头发很好的定型性，光泽和抗静电性，能改善头发外观和梳理性。它保持头发卷曲的能力比其他同类用途的聚合物强。在护肤制品中，能赋予皮肤经久的润滑、柔软感和无油腻感。一般用量(以质量分数计):香波0.5％、摩丝1％～3％、护肤品1％～3％。

安全性　急性经口毒性LD_{50}11.69±0.68g/kg体重(Celquat　L－200干基重，试验溶液是质量分数为25％玉米油悬浮液)。急性皮肤毒性LD_{50}＞20g/kg(w＝10％Celquat　L－200水溶液);对眼睛有轻微刺激(不冲洗)，冲洗4s后无刺激，对皮肤有轻微刺激(兔)。多次斑贴试验(w＝10％溶液)未发现有刺激皮肤和过敏产生。

市售商品　Celquat　H－100,L－200(National Starch and Chemical Co.)。

二、改性淀粉类水溶性聚合物

结构式



直链淀粉　　　　　　支链淀粉

淀粉广泛存在于大多数陆地植物的种子(如麦、米、玉米等)、块茎(如土豆、薯类等)和干果(如栗子，白果等)中。淀粉一般按植物来源起名。淀粉$(C_6H_{10}O_5)_n$属于有机碳水化合物，也可看成是葡萄糖的缩聚物，在酸和某些酶的作用下可水解生成葡萄糖。

大多数淀粉是由两种多糖型的混合物组成，如结构式所示，主要是直链淀粉和高度分支的支链淀粉。在某些淀粉中，直链淀粉和支链淀粉的比例是决定其性质的主要因素。直链淀粉是由1－4苷键联接α－D吡喃葡萄糖基元组成。葡萄糖六员环上C－1碳原子形成的苷键的氧原子与C－2羟基均在环的同侧，而在纤维素中两者处于异侧(β－D－吡喃葡萄糖)。这种C－2羟基和1－4苷键的同侧或异侧看来似乎是微小的空间排列上的差别，却造成了直链淀粉和纤维素性质之间不容忽视的差别。根据不同淀粉类型，其聚合度(D.P.)变化范围约为250～400个葡萄糖基元，相对分子质量范围40000～650000。支链淀粉具有高度分支结构，其线性直链的聚合度为12～15葡萄糖基元，平均链长约20个葡萄糖基元。主链和支链之间是通过α－1－6苷键联接。支链的平均长度约为12～18个葡萄糖基元。

淀粉的物理和化学性质　淀粉具有一些与其他水溶性聚合物不同的性质，这些性质在应用上很重要，现分述如下：

① 退减作用(Retrogradation)　淀粉分子含有大量的羟基，使淀粉具有亲水性。除亲水性外，这些羟基会互相吸引形成氢键。线型直链淀粉很容易互相并排，用羟基形成链之间的氢键。当有足够多的链间氢键生成时，各个直链淀粉分子就缔合形成分子聚集体，其水合能力降低，从而也降低了溶解度。在稀溶液中(浓度低于$w=1\%$)，直链淀粉会沉淀出来。在较浓的悬浮液中，聚集的直链淀粉会把液体包含在部分缔合直链淀粉分子网中，形成凝胶体。这种排列、缔合和沉淀过程主要是一种结晶过程，淀粉化学家称为退减作用。温度越高(80～150°C)退减程度越低，直链淀粉分子越大退减速度越慢。pH5～7时退减最快，pH大于10时退减不能进行，在pH值为2以下时速度很慢，一价的阳离子和阴离子能阻滞退减使用。淀粉的很多改性体是按抑制或消除直链淀粉的退减趋向的要求而制备的。支链淀性不象直链淀粉那么容易发生退减作用或结晶现象。

② 淀粉颗粒的溶胀　在显微镜下，淀粉是以微小单个颗粒形式存在的。在工业应用上，主要是利用淀粉颗粒在水中的一些性质。淀粉颗粒在约50°C以下是不溶于水中；根据淀粉的类型和浓度把淀粉浆加热至55～80°C，使将淀粉颗粒结合在一起的氢键减弱，并且迅速地进行不可逆的溶胀，发生这种现象的临界温度称为糊化温度或胶凝温度；当继续加

热和拌搅时，淀粉颗粒吸水，使其体积溶胀很多倍，到最后颗粒会破裂、瓦解，特别是直链淀粉，会同时放出一些淀粉分子到溶液中去。粘度增大到最高值相当于淀粉颗粒碎裂前的最大水合溶胀体积时的状态，然后，当溶胀粒子碎裂解体时，粘度又下降，其生成物是粘稠的胶体悬浮物，它是残留溶胀淀粉粒，水合淀粉分子聚集体和溶解的淀粉分子的复杂混合物。

③ 热胶凝作用　淀粉在水中煮成浆糊是它最重要性质之一。将淀粉悬浮物加热，在未达到糊化或胶凝温度之前对粘度没有影响。达到胶凝温度后，粘度明显快速地上升。在加热的情况下，不同类型的淀粉的粘度高峰是差别很大的，土豆淀粉的粘度高峰最大，而玉米淀粉最低。在连续加热拌搅时，土豆淀粉粘度下降变稀的程度比玉米淀粉要快得厉害。在冷却时，玉米淀粉分散液比土豆淀粉粘度增大得更快而且粘度值也高，例如玉米淀粉悬浮液(w=7.2%)，加热40min后，90°C时粘度0.8Pa·s，60min后，60°C时粘度1.8Pa·s，发生不可逆胶凝作用。不同类型的淀粉粒子的胶凝温度各不相同。然而，对某一淀粉来说，不是所有粒子在同一温度都开始溶胀，而是有一温度范围。胶凝淀粉悬浮液的最初粘度主要是由于粒子的溶胀而致。在高峰粘度之后，淀粉浆的粘度既取决于连续加热和搅拌时溶胀粒子裂开速度和程度，又取决于淀粉的溶解性。最终粘度是由水合淀粉粒子碎块和溶解分子混合物引起的，并且与溶解分子和分子聚集物的相对分子质量、直链淀粉含量有关。直链淀粉的退减作用使糊料在冷却时胶凝。在沸煮时从粒子中渗出的淀粉分子被认为是影响粘度的主要因素。

④ 化学胶凝作用　可以用碱、某些盐类和有机化合物的水溶液使粒状淀粉于室温胶凝。如氢氧化钠浓度0.09mol/L可使淀粉在室温下明显溶胀，0.14mol/L时完全发生胶凝。表面活性剂和油脂也对淀性悬浮液的性质有很大影响，情况也较复杂，在配方时应倍加注意。为了制得均匀的淀粉浆，必须注意控制蒸煮条件、浓度、温度、时间、搅拌程度、pH值、添加剂的类型或存在的杂质等。

化妆品中应用的淀粉和淀粉衍生物有：玉米淀粉、辛基淀粉琥珀酸铝、磷酸淀粉钠和糊精。

1. 玉米淀粉(Corn starch)[51]

物理和化学性质　漂白过的玉米淀粉是很白的、可自由流动的粉末。其颗粒直径为5～26μm，呈圆形或多角型，胶凝温度62～72°C，直链淀粉含量质量分数为22%～28%。其热胶凝性能如上所述。市售的玉米淀粉Purity21(Nationmal starch chemical Co.)略带淀粉气味白色粉末，相对分子质量＞10000，含水量质量分数≤14%，相对密度1.500，溶液(w=1%)pH值4.5～7.0，不溶于冷水，在82°C煮30min可制得悬浮液。它易滋长微生物，贮存和制剂中应添加防腐剂。国产玉米淀粉质量规格如表1－4－50所示。

表 1-4-50　国产玉米淀粉的质量规格(HG2—384—86)

指标名称		指标		指标名称		指标	
		一级品	二级品			一级品	二级品
水分w/%	≤	14	—	细度(通过100号筛)/%	≥	98	98
蛋白质w/%	≤	0.5	0.8				
灰分w/%	≤	0.1	0.2	斑点/个·cm^{2}	≤	2	2
酸度/°	≤	20	25	气味		正常	正常

用途　玉米淀粉在化妆品和制药工业中主要作用粘结剂、填充剂和崩解剂，也用作油吸收剂和水分吸收剂。还用于婴儿爽身粉、爽脚粉、洗干香波、眼线膏和睫毛油等美容化妆品。长期使用证实玉米淀粉是安全无毒的。

市售商品　Purity－21(National Starch Chemical Co)。国内生产厂:山东济南淀粉厂、吉林榆树淀粉厂、湖北宜昌利民化工厂。

2. 辛基淀粉琥珀酸铝(Aluminum starch octenylsuccinate)[51,52]

物理和化学性质及其用途　辛基淀粉琥珀酸铝是经过疏水性改性的玉米淀粉。市售产品Dry－Flo PC 28－1800(National Starch Chemical Co.)白色可自由流动的粉末，略有淀粉气味，相对分子质量＞10000，相对密度1500，含水量质量分数约为12％，pH值(w＝1％悬浮液)5.5，灰分质量分数约为0.6％。不溶于水，也不被水润湿，但能吸收空气中的潮气。它是亲油性的，在水溶液中能耐溶胀。它是很好的油吸收剂。

Dry－Flo PC特别柔软，有软绒般的质感，它用于爽身粉和爽脚粉，成为滑石粉的“天然”替代品。它虽不能被水润湿，但在用爽身粉和除臭制品时，却能吸收水分。此外，它不象用滑石粉的制品那样产生难看的结块。在用于液态和干状的美容化妆品中，它能有效地吸收皮肤上的多余油脂，用于气雾干洗香波时，它能吸收头发的油脂和尘埃。Dry－Flo PC最独特的性能是，它能缓和在乳液、膏霜和油膏中凡士林，可可脂等产生的油腻感。不论是含水和不含水的护肤品,Dry－Flo PC 都能降低其油腻性，同时，使皮肤产生一层柔软、干爽，不油腻和不发亮的清爽的保护层，而且，干后绝不会发白。防晒剂添加Dry－Flo PC，可改善触感，减少粘湿感和耐擦除，同时，提高防晒系数(SPF)。Dry－Flo PC不溶于乙醇、气溶胶喷射剂和有机溶剂，但它可被这些溶剂润湿。它的颗粒耐蒸煮和抗凝聚。它与香精不发生反应，可配伍使用，一般用作润滑剂，它很容易通过标准的粉剂阀门而喷出。

Dry－Flo PC是可直接加入于食品的添加剂。ADI不作规定(FAO/WHO，1985)，GRAS(FDA，§172.892，1985)。

第四节　有机合成类水溶性聚合物

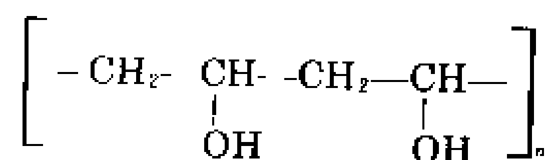
有机合成类水溶性聚合物是由单体聚合而制得的。单体一般来自石油工业的乙烯型的烯烃及其含有羧基、羧酸酯基、酰胺基或氨基的衍生物。在国内外这类水溶性聚合物都是近年来发展得最快的品种。尽管它的历史只有几十年，却已经具有相当大的生产规模，其品种、数量都远远地超过天然和半合成物[53,54]。

有机合成类水溶性聚合物发展较快的原因有多种。首先，这类聚合物具有高效和多功能的特性，用较小的剂量即可以起到相同剂量的天然化合物所起不到的作用，可根据应用上的需要，进行分子设计，合成多功能的产品。其次，合成聚合物所用的单体原料的组成较规范化，其质量标准也容易控制。不象天然聚合物那样，原料来源较大程度上制约着产品的质量和性能。当今，石油工业可提供有一定规模的多品种的单体，这就构成了合成聚合物的品种和功能的多样性、产品的均匀和稳定性、价格的变通性。再次之，合成聚合物有较低的生物耗氧量(B.O.D.)，这在污水处理方面是特别有利。本节主要介绍化妆品工业中，应用较广的有机合成类水溶性聚合物。

一、聚乙烯醇及其衍生物[1,3]

(一) 聚乙烯醇(PVA)

结构式



物理和化学性质　如结构式所示，聚乙烯醇是每隔一个碳原子就带有仲羟基的多羟基醇。它是具有良好的成膜、粘合和乳化性能的水溶性合成聚合物。聚乙烯醇是由聚醋酸乙烯酯醇解而制得。根据醇解度(以下基计算，聚醋酸乙烯酯醇解的摩尔分数)不同，通常有三种，即78%、88%、98%。聚乙烯醇完全溶解的温度随着其等级不同而异。主要取决于它的醇解度。部分醇解的PVA，醇解度在87%～89%，其溶解度最大，它既溶于冷水又溶于热水。醇解度在89%～90%PVA需加热才能使它完全溶解。醇解度为75%～80%的PVA能溶于冷水，但加热溶解易沉淀。市售的四种类型的PVA的平均相对分子质量：最高粘度M_w=250000～300000，高粘度M_w=170000～226000，中等粘度M_r=120000～150000，低粘度25000～35000。采用普通的高速混合器制备的溶液最高实际浓度(以质量分数计)：对高粘度级的约为15%～20%，对中等粘度级的约为20%～25%，对低粘度级的约为30%～40%。

市售的PVA是白色至奶黄色的颗粒或粉末。相对密度1.26～1.31，比体积7.95～7.62×$10^{-4}m^3/kg$，折光指数n_D^{25}1.49～1.53，挥发物质量分数≤5%，灰分质量分数≤1.0%，水溶液pH值5～7。在100℃以上缓慢变黑，在150℃以上迅速变黑，在200℃以上分解。

水是聚乙烯醇唯一有效的溶剂。在其水溶液中可加入相当量的低级醇而不沉淀，它对有机溶剂(如酯、醚、酮、烃及高级醇)的溶解性随醇解度的减少而增加。只有少数几种有机化合物可溶解PVA，这些溶剂多为多羟基化合物(如甘油、乙二醇和某些低相对分子质量的聚乙二醇)、酰胺(如甲酰胺，二甲基甲酰胺，羟乙基甲酰胺和羟乙基乙酰胺)、胺(如三乙醇胺)和乙醇胺盐。局部醇解或完全醇解的PVA都溶于二甲基亚砜。二乙撑三胺和三乙撑四胺是在室温下能溶解PVA的为数不多的有机化合物。在上述大多数溶剂中，即使溶解少量PVA都需加热。其甘油溶液冷却后产生胶凝，而二甲基亚砜溶液冷却后仍保持溶液状态。

PVA具有表面活性，在室温下，聚乙烯醇与水接触时接触角在22～54℃范围内。25℃时，质量分数为1%PVA水溶液与空气接触，达到平衡时界面张力值为50×10^{-3}N/m。PVA的表面活性和保护胶体能力都随醇解度的下降而增加，但随着相对分子质量的增大其表面活性下降，而保护胶体能力提高。

PVA具有很好的成膜性，能形成非常强韧、耐撕裂的膜，膜的耐磨性也很好。所形成的连续膜对氧气、二氧化碳、氢气、氦气和硫化氢都有较好的隔气性，但对氨和水蒸气透过率较高。PVA膜也有较好的抗油和抗溶剂性。

PVA对于多孔、亲水表面有很强的亲合力。它对颜料和其他细小固体颗粒也是有效的粘合剂。表1－4－51列出PVA国内企业标准的质量规格。

表 1-4-51　　　　聚乙烯醇国内企业标准的质量规格

指标名称	指标	指标名称	指标
PVA纯度 $w/\% >$	85	着色度　>	86
平均聚合度	1750±50	挥发组分 $w/\%$　<	8
残留醋酸根 $w/\%$	0.20	膨润度	175～205
醋酸钠 $w/\%$　<	7	充填比	0.2～0.27
白度　>	90	氢氧化钠 $w/\%$　<	0.3
透明度　>	90	铁 $w/\%$　<	0.01

溶液的流变性质:PVA水溶液为非牛顿型流体，当浓度质量分数低于0.5％时，在较低切变速度(<400m/s)下，其流变性质接近牛顿流体。PVA水溶液的粘度随品种、浓度和温度而变化，随着浓度的提高粘度值急剧上升，而温度的升高使粘度明显地下降。高醇解度的PVA水溶液的粘度随时间而变大，直至成胶。变化的速率与溶液浓度成正比，与温度成反比。醇解度88％的PVA水溶液的粘度是很稳定的。适当延长溶解时间或加强搅拌，均能提高溶液的稳定性。聚合度越高，浓度越大，其水溶液的粘度稳定性就越低。

配伍性　PVA与很多水溶性树脂可以混合，混合后的组分具有原来所没有的性能。在测定相容性时，将质量分数为10％的PVA水溶液在20°C下与各种水溶性树脂混合，放置24h后用肉眼观察，并用显微镜判断其相容状态。结果表明，与PVA相容性较好的树脂有:聚乙烯吡咯烷酮、甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、聚氧化乙烯、藻蛋白酸钠和部分水解的聚丙烯酸甲酯等。与PVA相容性差的有各类天然的水溶性聚合物，如阿拉伯胶、黄蓍胶和淀粉等。PVA与部分水解的聚丙烯酸乙酯相容性差。

PVA水溶液对氢氧化铵、醋酸和大多数无机酸，包括盐酸、硫酸、硝酸和磷酸都表现出很高的容忍度。但浓度很低的氢氧化钠就会使PVA从溶液中沉淀出来。PVA溶液对硝酸钠、氯化铵、氯化钙、氯化锌、碘化钾、硫氰酸钾也都有很高的容忍度。低浓度下作为沉淀剂的盐类有:碳酸钙、硫酸钠和硫酸钾。盐类对PVA的溶解度的影响与PVA的牌号、浓度、温度和试验方法有关。各种盐类对PVA水溶液的凝析能力次序为:阴离子 $SO_4^{2-}>CO_3^{2-}>PO_4^{3-}>Cl^-$、$NO_3^-$，阳离子 $K^+>Na^+>NH_4^+>Li^+$。硼砂、硼酸，铬、钒和锆化合物以及高锰酸钾会使PVA胶凝。PVA对硼砂特别敏感。

用途　在化妆品工业中PVA主要用作粘合剂、成膜剂、增稠剂、抗再沉积剂和助乳化剂等。可于配制天然油、脂肪和蜡的稳定乳液，也可配制冷霜、洗涤霜、刮脸膏和面膜等。PVA可用于质量分数为5％～30％无机酸水溶液的清洗剂中作为增稠剂(如厕所清洗剂和玻璃仪器清洗剂等)。PVA也用于洗涤剂中作为抗再沉积剂，对洗涤合成纤维和棉纤维都很有效。

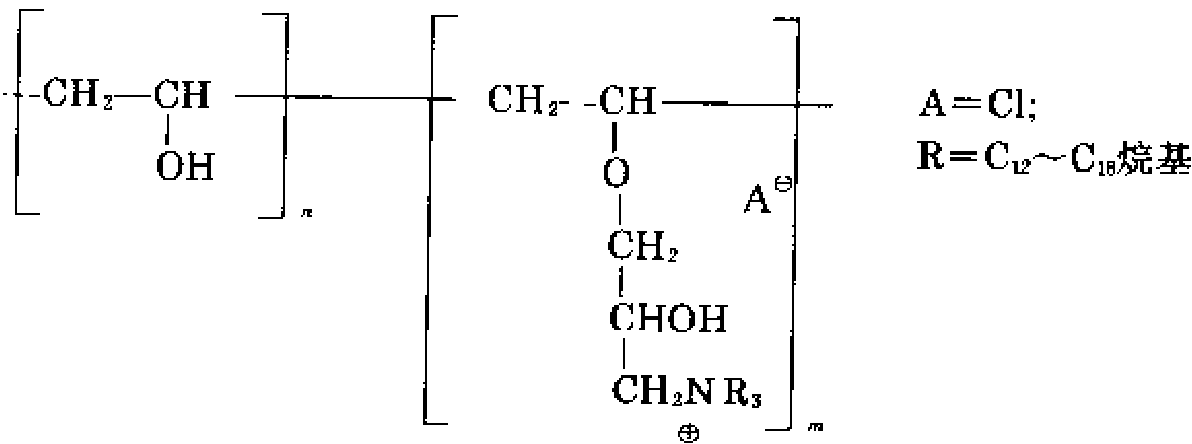
安全性　PVA不会刺激人体皮肤，也不会使皮肤过敏。PVA吸人人体，不能降解，可通过新陈代谢排出体外。不宜直接用于食品、药物和针剂。

市售商品　Elvanol(E.I.du Pont de Nemours & Co.,Inc.), Vinol(Air Products and chemicals Co.), Gelvatol(Monsanto Chemical company),Gohsenol (Nippor Gohsei Co.日本), Poval (Kuraray Co.,日本), Mowiol(Farbwerke Hoechst A.G.,德

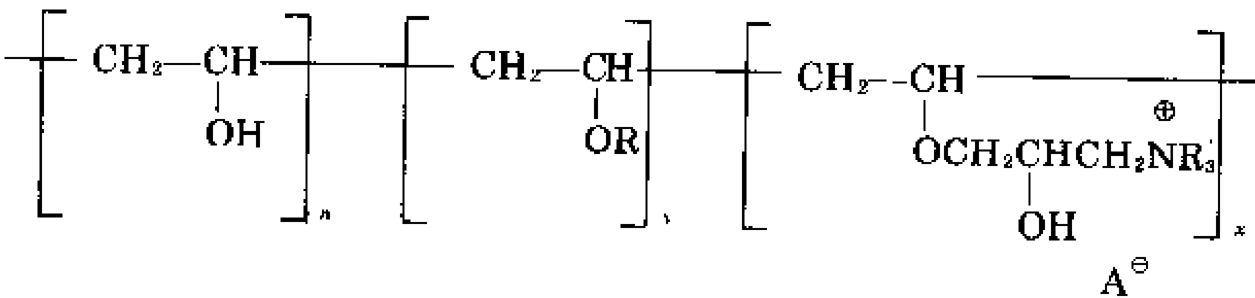
国)。国内生产厂:北京化工厂、北京红星化工厂、天津化学试剂厂、四川重庆东方红试剂厂、陕西西安化学试剂厂、甘肃兰州维尼纶厂、广西维尼纶厂、湖南维尼纶厂。

(二) 季铵化聚乙烯醇(Quaternized polyvinyl alcohol)[3]

结构式



季铵化聚乙烯醇(CTFA名:Polyquaternivm-19)



R=H或$CH_3C(=O)$—; R^1=低碳烷基

季铵化烷基聚乙烯醇(CTFA名:Polyquaternim-20)

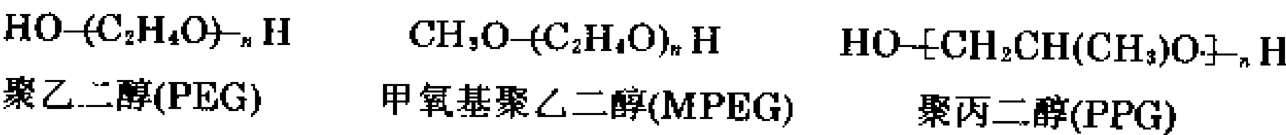
季铵化聚乙烯醇性质和用途见表1-4-52。

表 1-4-52 季铵化聚乙烯醇的性质和用途

名　称	季铵化聚乙烯醇	季铵化烷基聚乙烯醇
CTFA名 商品名	Polyquaternim-19 Arlatone PQ220 (ICI Specialty Chemicals)	Polyquaternim-20 Arlaton PQ225 (ICI Specialty Chemicals)
性质和用途	无色至淡黄色粘液,溶于水,可形成亲合性较强的保水膜,有抗静电性。使用时加至水相,推荐用量:膏霜、乳液 $w=0.10\%$,护发素 $w=0.25\%$	无色至淡黄色粘液,悬浮于水中,可形成亲合性较强保水膜,有抗静电性,使用时加至水相,推荐用量:膏霜、乳液 $w=0.10\%$,护发素 $w=0.25\%$

二、聚乙二醇

结构式



$HO-(C_2H_4O)_n-H$ 聚乙二醇(PEG)　$CH_3O-(C_2H_4O)_nH$ 甲氧基聚乙二醇(MPEG)　$HO-[CH_2CH(CH_3)O]_n-H$ 聚丙二醇(PPG)

表 1-4-53 聚乙二醇Carbowax PEG和甲氧基乙二醇Carbowax MPEG(Union Carbide)典型物理性质

Carbowax 型号		CTFA名	平均相对分子质量范围	相对密度 d(温度)	熔融和凝固温度范围 t/°C	水中溶解度 w/%(20°C)	运动粘度 ν/mm²·s⁻¹ (98.9°C)	平均聚合度	表面张力 γ/mN·m⁻¹ (25°C)	吸湿性 (甘油为100)	其他公司相应型号 Dow Chemical. Polyglycol	Basf Pluracol	Olin Poly-G
PEG	200	PEG-4	190~210	1.1239(20°C)	过冷[2]	完全	4.3	4.2	44.5	~70	E-200	E200	200
	300	PEG-6	285~316	1.1250(20°C)	-15~-8	完全	5.8	6.4	44.5	~60	E-300	E300	300
	400	PEG-8	380~420	1.1254(20°C)	4~8	完全	7.3	8.7	44.5	~55	E-400	E400	400
	560[1]	PEG-6	500~600	1.0930(60°C)	38~41	73	15.1	—	—	~35	—	—	B1530
	600	PEG-12	570~630	1.0930(60°C)	20~25	完全	10.8	13.2	44.5	~40	E-600	E600	600
	900	PEG-20	855~900	1.0927(60°C)	32~36	86	15.3	20.0	—	~35	E-900	—	—
	1000	PEG-20	950~1050	1.0765(80°C)	37~40	80	17.2	22.3	—	~35	E-1000	E1000	1000
	1450	PEG-32	1300~1600	1.0761(80°C)	43~46	72	26.5	32.5	—	~30	E-1450	E1450	1500
	3350	PEG-75	3000~3700	1.0764(80°C)	54~58	67	90.8	75.7	—	低	E-3350	E4000	—
	4600	PEG-100	4400~4800	1.0764(80°C)	57~61	65	184	104.1	—	低	E-4500	E4500	—
	8000	PEG-150	7000~9000	1.0689(90°C)	60~63	63	822	181.4	—	很低	E-8000	E8000	—
	20M	PEG-350	15,00~20,00	1.0392(140°C)	61~64	65	18,650	③	52.0(w=50%水溶液)	很低	—	—	—
MPEG	350	PEG-6 Methyl Ether	335~365	1.0891(20°C)	-5~10	完全	3.9	7.2	40.6	—	MPEG 350	—	—
	550	PEG-10 Methyl Ether	525~575	1.0690(60°C)	15~25	完全	6.6	11.8	37.5(40°C)	—	MPEG 550	—	—
	750	PEG-16 Methyl Ether	715~785	1.0730(60°C)	27~32	完全	10.3	16.3	40.7(40°C)	—	MPEG 750	—	—
	2000	PEG-40 Methyl Ether	1900~2100	1.0707(80°C)	49~54	68	45.5	44.7	—	—	—	—	—
	5000	PEG-100 Methyl Ether	4750~5250	1.0743(80°C)	57~63	64	320	112.9	—	—	—	—	—

注: ①PEG300和PEG1450 41/59(质量)混合物

②-65°C变成玻璃态

③2mol PEG-8000用一个环氧乙烷连接而成

聚乙二醇是由环氧乙烷与水或乙二醇逐步加成而制得的一种水溶性聚合物。它也称聚乙二醇醚，有一系列低到中等相对分子质量的产品。它是直链聚合物，两端带有羟基。聚乙二醇不同于聚氧化乙烯，后者是相对分子质量很大(100000～8000000)，也溶于水，并能形成很坚固的热塑性薄膜。有关聚氧化乙烯的详细情况将在下面相应项中叙述。聚乙二醇末端的一个羟基被甲氧基所取代，生成甲氧基聚乙二醇(MPEG)。PEG、MPEG和PPG性质相似，属同一类产品，将把它们归纳在一起进行讨论。

物理和化学性质　根据相对分子质量的大小不同，聚乙二醇的物理形态可以从白色的粘液M_w 200～700)，至蜡状半固体(M_w 1000～2000)，直至坚硬的蜡状固体(M_w 3000～20000)。聚乙二醇易溶于水和一些普通的有机溶剂。液体聚乙二醇可以以任何比例与水混溶，而固体聚乙二醇则只有有限的溶解度，但即使是相对分子质量最大级分的聚乙二醇，在水中的溶解度仍大于50%。温度升高，固体聚乙二醇溶解度急剧增大，若温度足够高(如PEG - 6000,60°C)，则所有级分的固体聚乙二醇均能与水以任何比例相溶。但是当温度继续升高到接近水的沸点时，即使较稀的溶液，聚乙二醇也会沉淀出来，其析出温度取决于聚合物相对分子质量和浓度。聚乙二醇与水混合时，出现轻微的体积收缩，并且，显著地放热。表1－4－53列出市售聚乙二醇Carbowax(Union　Carbide)的典型物理性质。

聚乙二醇可溶于大多数高极性的有机溶剂，如醇类、醇－硅混合物、二元醇、酯类、酮类、芳香烃、硝基烷烃等。它不溶于脂肪烃、环烷烃和其他低极性极性的有机溶剂。聚乙二醇的溶解度与其相对分子质量的级分和温度有关。表1－4－54列出3种不同相对分子质量级分的聚乙二醇在两种不同温度下的溶解度近似值。此外，聚乙二醇还可溶于低级醛、胺、有机酸、酸酐和聚合物的单体中。但它不溶于菜籽油、矿物油等含有长碳氢链的化合物。

液体聚乙二醇(如PEG－400)对很多药物原料有很好的溶解能力，这在应用上是很有用的特性。表1－4－55列出一些药物原料在PEG－400中的溶解度。

低相对分子质量的聚乙二醇有能从大气中吸收并保存水分的能力，且具有增塑性，可用作润湿剂。随着相对分子质量的升高，其吸湿性急剧下降(表1－4－53吸湿性数据)。

在一般条件下，聚乙二醇是很稳定的，但在120°C或更高的温度下它能与空气中的氧发生作用。在惰性气氛中(如氮和二氧化碳)，它即使被加热至200～240°C也不会发生变化，当温度升至300°C会发生热裂解。加入抗氧化剂，如质量分数为0.25%～0.5%的吩噻嗪，可提高它的化学稳定性。它的任何分解产物都是挥发性的，不会生成硬壳或粘泥状的沉淀物。

溶液的流变性质　与其他高相对分子质量的聚合物不同，液态聚乙二醇和聚乙二醇的水溶液的粘度都严格地服从牛顿公式，它们是典型的牛顿型流体，即单用粘度就可表征其流变特性。在层流条件下，切应力与切变速度成正比关系，其粘度与切变速度和时间无关，即没有假塑性和触变性，只需用简单的毛细管粘度计就可测量其粘度。

配伍性　聚乙二醇是非离子型的水溶性聚合物，它能与许多极性较高的物质配伍，对低极性的物质配伍性差，相对分子质量低的聚乙二醇配伍性较好。聚乙二醇可与蛋白、氧化淀粉、硝基纤维素、聚醋酸乙烯酯和玉米朊配伍或部分配伍。与蜂蜡、蓖麻油、明胶、阿拉伯胶，矿物油、橄榄油和石蜡等不互溶。

此外，某些金属盐约在100°C时能溶于聚乙二醇，并在室温下保持稳定。这些金属盐包

表 1-4-54　　聚乙二醇在有机溶剂中的溶解度

溶剂名称	PEG-400		PEG300/1500混合物		PEG4000	
	20°C	50°C	20°C	50°C	20°C	50°C
水	M	M	69	97	60	84
甲醇	M	M	48	96	35	M
乙醇(无水)	M	M	<1	M	<1	M
乙二醇单乙基醚	M	M	<1	M	<1	88
乙二醇单正丁基醚	M	M	<1	M	<1	52
二甘醇单乙基醚	M	M	2	M	<1	63
二甘醇单正丁基醚	M	M	<1	M	<1	64
丙酮	M	M	20	M	<1	99
二氯乙醚	M	M	44	M	25	85
三氯乙烯	M	M	50	90	30	80
乙酸乙酯	M	M	15	M	<1	93
邻苯二甲酸二甲酯	M	M	30	90	13	74
邻苯二甲酸二丁酯	M	M	<1	M	<1	55
乙醚	I	IBP	I	IBP	I	IBP
异丙基醚	I	I	I	I	I	I
甲苯	M	M	13	M	<1	M
正庚烷	I	I	0.50	0.01	<0.01	<0.01

注: M=完全互溶,I=不溶解,IBP=沸点时不溶解;表中数字=PEG克数/100g溶液

括钙、钴、铜、铁、镁、锰、锡和锌的氯化物,碘化钾和乙基汞等。

用途　聚乙二醇和聚乙二醇脂肪酸酯在化妆品工业和制药工业中的应用很广泛。由于聚乙二醇兼有很多优良的性质: 水溶性、不挥发性、生理惰性、温和性、润滑性和使皮肤润湿、柔软、有愉快用后感等。可选取不同相对分子质量级分的聚乙二醇改变制品的粘度、吸湿性和组织结构。相对分子质量低的聚乙二醇(M_r <2000)适于用作润湿剂和稠度调节剂,用于膏霜、乳液、牙膏和剃须膏等,也适用于不清洗的护发制品,赋予头发有丝状光泽。相对分子质量高的聚乙二醇(M_r >2000)适用于唇膏、除臭棒、香皂、剃须皂、粉底和美容化妆品等。在清洗剂中,聚乙二醇也用作悬浮剂和增稠剂。在制药工业上,用作油膏、乳剂、软膏、洗剂和栓剂的基质。市售符合食品和药物使用的聚乙二醇(如Polyethylene Glycol NF,Dow chemical Co.)更适于化妆品使用。甲氧基聚乙二醇和聚丙二醇的应用与聚乙二醇相近。

安全性　美国联邦食品药物和化妆品法规的食品添加剂增补条例中,已批准把食物化学品药典级的聚乙二醇直接或间接地用作食品添加剂。FAO/WHO1985年规定ADI值为0~10mg/kg体重。GRAS(FDA, § 172.820,1985)。急性经口毒性(小鼠)LD_{50}33~35 g/kg,腹膜内毒性LD_{50}10~13g/kg。不刺激眼睛,不会引起皮肤的刺激和过敏。

表 1-4-55　　一些药剂和调味剂室温下在PEG－400中的溶解度

药剂								调味剂	
乙酰替苯胺	B	薄荷醇	B	樟脑	B	磺胺	B	茴香油	A
非那西汀	B	三聚乙醛	A	十六烷醇	D	磺胺噻唑	B	苯甲醛	A
阿斯匹林	B	苯酚苯比妥	B	六合氯醛	A	蔗糖	F	柠檬油	D
芦荟素	A	苯酚	A	氯代丁醇	B	丹宁酸	A	甲基水杨酸盐	A
安替比林	B	哌嗪	B	氯代百里酚	A	水合萜品	C	肉桂油	A
巴比妥	C	奎宁	B	柠檬酸	A	百里酚	A	丁子香油	A
苯鲁卡因	A	间苯二酚	A	对乙氧卡因	E	尿素	C	薄荷油	D
苯甲酸	B	水杨酸苯酯	A	氨基甲酸乙酯	A	香草醛	B	甜橙油	D
苯甲醇	A	磺胺吡啶	C	乌洛托品	E	酚磺酸锌	D		
咖啡因	D	磺胺甲基吡啶	C						

注:以溶解1份溶质的PEG－400的份数进行溶解度分级,A:很易溶解,<1份PEG－400;B:大量溶解,1～10份;C:溶解,10～30份;D:有限地溶解,30～100份;E:稍溶,100～1000份;F:微溶,>1000份

市售商品　除表1－4－53所列的产品外,国外产品还有:JEffox (Jefferson Chemical Co.);Lipoxol L(MED为药用级,Hiils Aktiengesellschaft)。国内产品:聚乙二醇(200,400,600,800,1000,1500,1700,2000,3000,6000),生产厂:辽宁旅顺化工厂、上海高桥石油化工公司化工三厂、江苏省海安石油化工厂。

三、聚氧化乙烯

结构式



$$\left(-O-CH_2-CH_2-\right)_x$$

聚氧化乙烯(简写PEO)是环氧乙烷经催化聚合生成的水溶性聚合物。采用不同的金属催化剂体系,就可以得到平均相对分子质量不同的产品。平均相对分子质量的范围不同,产品的名称也不一样,一般将相对分子质量小于25000的产品称作聚乙二醇。市售聚氧化乙烯的相对分子质量范围为1×10^5～5×10^6。

物理和化学性质　聚氧化乙烯是非离子型水溶性聚合物。如它的结构式所示,由于它的相对分子质量非常高,活性端基的浓度十分低,所以,它没有明显的端基活性。但是,它仍然具有聚醚类通常具有的那种有限活性。

市售的聚氧化乙烯是干的,可自由流动的白色粉末。在98°C以下完全溶于水和某些有机溶剂。熔点范围63～67°C。Polyox(Union Carbide)系列的典型物理性质:相对密度(20°C)1.21,堆积密度0.384g/cm^3,挥发性(105°C)质量分数<1%,灰分(以CaO质量分数计)0.3%～0.8%,脆化温度－50°C,颗粒大小90%通过10目。表1－4－56列出Polyox系列聚氧化乙烯的典型性质和应用。

聚氧化乙烯可完全溶于冷水和热水,但当其水溶液接近水的沸点时,聚合物就会沉淀出来。这与一般聚醚类相似,溶解度随温度的变化存在着一个温度上限,即浊点。浊点高低是与它的浓度、相对分子质量、中性盐存在的浓度和pH值有关。pH值2～10时,聚氧

表 1-4-56　　Polyox系列聚氧化乙烯的典型性质和应用[58]

商品名 Polyox	CTFA名	相对分子质量近似值	溶液粘度η/m·Pa·s(25°C,w%)				应　用
			5%水溶液	2%水溶液	1%水溶液	粘度计转子号/转速r·min⁻¹	
WSR N－10	PEG－2M	100000	12～50	—	—	1/50	陶土、沙模粘合剂，玻璃纤维上胶，压砖润滑剂
WSR N－80	PEG－5M	200000	65～115	—	—	1/50	
WSR N－750	PEG－7M	300000	600～1200	—	—	1/10	化妆品润滑剂，农药肥料控制释放包膜剂
WSR N－3000	PEG－14M	400000	2250～4500	—	—	1/2	化妆品润滑剂，电子工业粘合剂
WSR－3333		400000	2250～3350	—	—	2/2	造纸工业粘合剂
WSR－205	PEG－14M	600000	4500～8000	—	—	2/2	陶土和造纸粘合剂
WSR－1105	PEG－20M	900000	8800～17600	—	—	2/2	
WSR－12K		1000000	—	400～800	—	1/10	
WSR－60K		2000000	—	2000～4000	—	3/10	化妆品润滑剂
WSR－301	PEG－90M	4000000	—	—	1650～5500	1/2	化妆品粘合剂，工业絮凝剂、减阻剂
WSR促凝剂		5000000	—	—	5500～7500	2/2	絮凝剂
WSR－303		7000000	—	—	7500～10000	2/2	絮凝剂
UCARFLOC Polymer309		8000000	—	—	10000～15000	2/2	

化乙烯的浊点为98°C，pH＜2时其浊点升至100°C以上，pH＞10时浊点显著地下降。在溶液中某些无机盐存在时，对聚氧化乙烯在水中的溶解度有很大的影响。盐类对浊点的影响基本上是其浓度的线性函数。不同的盐类对其溶解度的影响差别很大。氯化物影响较小，硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐和硅酸盐影响较大。聚氧化乙烯溶于水时，溶解速度很慢，其粉末颗粒容易被水润湿，如果加入时不能充分地分散，会产生结块，形成"鱼眼"状的团块，要将它配成均匀溶液，需要很长时间的搅拌。一般可使用沸水悬浮法和非溶剂悬浮法，利用它在沸水和非溶剂中先悬浮分散，然后，在不断地搅拌下，冷却或加水使之溶解。

此外，聚氧化乙烯还具有很好的热塑性、絮凝性、拉丝性(曳丝性)、减摩擦性(流体的减阻剂)。

溶液的流变性质　聚氧化乙烯的水溶液在浓度为百分几时为假塑性流体。高相对分子质量($>1\times10^6$)级分的聚氧化乙烯在浓度大于质量分数为10%时，形成水凝胶。此外，其水溶液倾向呈粘稠状，如将浸入其中的物体从溶液拉出，形成长拉丝和成膜。相对分子质量越大和相对分子质量分布越宽的粘稠性就越大。低相对分子质量和窄相对分子质量分布的聚氧化乙烯(如Polyox WSR－N类)粘稠性较低。其水溶液的粘度取决于相对分子质量大小、浓度、温度和测量粘度时的切变速度。其溶液的粘度随着相对分子质量的增大和浓度的增加而上升，随着温度上升(10～90°C范围)而较急剧地下降。聚氧化乙烯水溶液的假塑性随相对分子质量的减小而降低，相对分子质量1×10^5的水溶液其流变性接近牛顿型流体。然而，在高剪切速度下，其高分子链会受机械作用而裂解，发生不可逆的切变降解。高相对分子质量的聚氧化乙烯的水溶液更为突出。

配伍性　聚氧化乙烯醚的氧电子对对氢有很强的亲合力，它可以和各种各样的有机低分子化合物、有机聚合物及某些无机电解质形成缔合络合物。例如，它与酚、酚醛树脂、矿物酸、卤素、脲、明胶、沥青、磺化纤维、汞盐、碘化物和多元酸等生成络合物。工业上，利用这些络合物生成改善各类材料的性能。此外，聚氧化乙烯的水溶液在紫外线、强酸和过渡金属离子(特别是Fe^{3+}、Cr^{3+}和Ni^{2+})作用下会发生自动氧化降解，失去其粘度。乙醇、异丙醇、烷基醇、乙二醇和M_n^{2+}(浓度质量分数为$1\times10^{-5}\sim1\times10^{-3}$)是聚氧化乙烯水溶液有效的稳定剂。

用途　聚氧化乙烯最适用于皮肤清洁剂，它会产生滑润、厚实的泡沫，并给皮肤留下光滑和柔软感觉。它还可用作牙膏的润滑剂、剃须膏的增稠剂和润滑剂。在医药工业中，可用作眼药水的润滑剂、假牙的粘合剂和缓冲剂、摩擦酒精润滑添加剂、甘炉石洗液的悬浮剂和药丸的包膜剂。在液体洗涤剂中用作增稠和润滑剂。

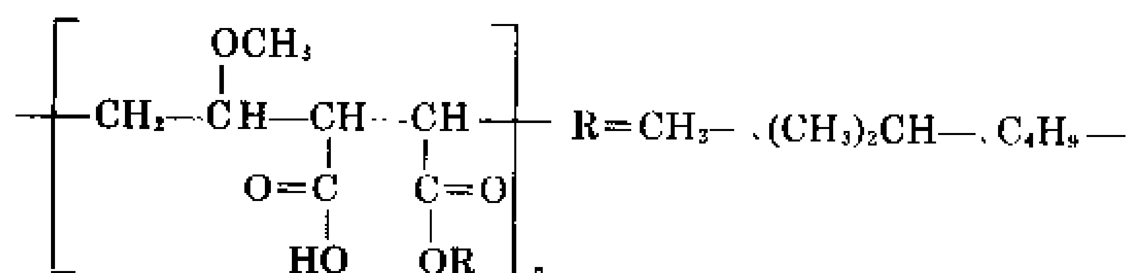
安全性　根据美国联合碳化公司动物试验结果表明，聚氧化乙烯毒性十分低。最大实际口服剂量(鼠)2g/kg时，没有任何中毒的迹象。它是不易被肠胃系统所吸收，对皮肤和眼睛都不会引起刺激。美国海军海底中心研究表明，聚氧化乙烯浓度250mg/kg～2000mg/kg，对鱼、蟹、海葵，虾和藻类的死亡速率几乎无影响。高相对分子质量的聚氧化乙烯的生物降解的可能性很小。美国联邦食品，药品及化妆品法规已批准PoloxWSR－301可添加入发酵麦芽饮料中作泡沫剂稳定剂(≤300mg/kg)和食品包装的涂料。

市售商品　Polyox (Union Carbide)，Alox(Meisei chemical Works Ltd.日本)，PEO(Seitetsu Kagoku Co.Ltd，日本)。

四、聚(甲基乙烯基醚/顺式丁烯二酸)单烷基酯类水溶性聚合物

1. 聚(甲基乙烯基醚/顺式丁烯二酸)单烷基酯(Alkyl monester of poly (mety/viny/ether/maleic acid,CTFA名Alkyl ester of PVM/MA Copolymer)[60]

结构式



物理和化学性质　市售的聚(甲基乙烯基/顺式丁烯二酸)单烷基酯的商品名是Gantrez ES,系列和Gantrez SP－215。表1－4－57列出它们物理和化学性质。

Gantrez ES系列是单酯，聚合物中顺式丁烯二酸烷基单酯部分有一半酸基未被酯化或中和，在使用时，需要添加中和剂中和。常用的中和剂有:2－氨基－2－甲基－1－丙醇(AMP)、2－氨基－2－甲基－1,3－丙二醇(AMPD)、三乙醇胺(TEA)和三异丙醇胺(TIPA)等。中和剂的作用是调节pH值、改善薄膜特性、改变聚合物的溶解度和可清洗

表 1-4-57　　Gantrez ES系列(GAF)的物理和化学性质

性 质	Gantrez 型号			
	ES-225	ES-335	ES-425	ES-435
CTFA名	Ethyl Ester of PVM/MA Copolymer	Isopropyl Ester of PVM/MA Copolymer	Butyl Ester of PVM/MA Copolymer	Butyl Ester of PVM/MA Copolymer
单酯的烷基(R)	$-C_2H_5$ 当量=202	$-CH(CH_3)_2$ 当量=216	$-(CH_2)_3CH_3$ 当量=230	$-(CH_2)_3CH_3$ 当量=230
外观	透明粘液	透明粘液	透明粘液	透明粘液
活性物含量w/%(固体)	50±2	50+2	50±2	50±2
溶剂	乙醇	异丙醇	乙醇	异丙醇
酸值(100%固体)	275～300	250～280	235～265	245～275
相对密度d	0.983	0.957	0.977	0.962
溶解性	溶于乙醇、异丙醇、二甘醇、四氢呋喃、乙二醇单基醚、二甘醇丁醚、呋喃烷醇、丙酮、环己烷和二噁烷，不溶于乙醚、已烷、四氯化碳和甲苯。乙酸乙酯、氯仿可溶胀	溶解性介于ES-225和ES-425之间	溶于乙醇、异丙醇、二甘醇、四氢呋喃、乙二醇单甲基醚、二甘醇丁醚、乙酸乙酯、呋喃烷酮、丙酮、环己烷和二噁烷。不溶于已烷、四氯化碳。乙醚、氯仿和甲苯可溶胀	

性。利用不同型号的聚合物与不同的中和剂配伍，可获得综合性能较好的最终产物。中和度(被中和的酸所占的百分数)可用下式计算:

$$\%中和度=\frac{中和剂质量\times100\times聚合物酯的当量}{干聚合物质量\times中和剂的当量}$$

Gantrez系列酯的当量见表1-4-57。中和剂的当量分别为:TIPA=191，AMP=89，NH_4OH=35。

这类水溶性聚合物主要用于头发定型产品如气溶胶和泵唧发胶、定型摩丝等。它与溶剂和推进剂的配伍性很重要。由于环保法规的限制，碳氟化合物的推进剂开始被禁用，以被90/10的丁烷/丙烷的混合物所代替。碳氢化合物推进剂对这类聚合物的溶解能力比碳氟化合物差。当碳氢化合物与聚合物溶液比大于35/65时，会产生混浊或沉淀，引起阀门堵塞。使用共溶剂可改善其配伍性和可燃性，如乙醇/水(90/10)混合溶剂、乙醇/二氯乙烷(80/20)混合溶剂。聚合物的类型、溶剂体系、中和剂的类型、中和度和碳氢化合物的含量对体系的配伍性都有直接的影响。Gantrez ES-225(单乙酯)配伍性比Gantrez ES-425(单丁酯)稍差。用醇/水(90/10)的溶剂体系的配伍性比无水乙醇体系好。TIPA和AMP中和剂配伍性较TEA好。推进剂含量增大，体系的配伍性较差。香精选用也会影响其薄膜的性能。

Gantrez SP-215是Gantrez ES-225改进型。在高达质量分数为10%固体含量的情况下，配成的喷发胶，其雾粒微细均匀、干燥时间短、保持发式和曲发弹性都非常好，可

提高曲发保形能力约60%。

用途 Gantrez 系列水溶性聚合物主要用于头发定型产品如气溶胶及泵唧喷发产品、定型摩丝和嗜喱产品中作为成膜剂。气雾剂型发胶Grantrez含量质量分数为2%～5%，泵唧型发胶含量质量分数为9%～12%，中和度7%～25%。Gantrez系列还可在眼部、面部和护肤类化妆品中用作成膜剂及颜料分散剂，在乳液和膏霜中用作稳定剂。

安全性 急性经口毒性(质量分数为40%玉米油悬浮液，按含量100%计算)Gantrez ES－225、ES425、ES435和SP－215 LD_{50}(小鼠)＞25g/kg，Gantrez ES－335 LD_{50}＞10g/kg。对眼睛和皮肤(兔)都没有刺激作用。长期动物喂养试验证明其无毒。

2. 甲基乙烯基醚/顺式丁烯二酸酐－癸二烯交联共聚合[Copolymer of methy/vinyletherlmaleic anhydride crosslinked with 1,9－decadiene,CTFA名;PVM/MA Decadiene cross polymer,商品名Stabileze 06(ISP)][61]

物理和化学性质 市售的Stabileze 06是白色粉末，含水分质量分数为4%～5%，粘度(25°C，w=0.5% pH=7，Brookfield RVT转子TE，10r/min)70000～90000mPa·s。当它溶于水时，顺式丁烯二酸酐的环会发生水解，产生游离酸基，用无机或有机碱调节其pH值可控制其粘度。它在60s内即可被润湿，很易悬浮于水中，不会结块。当悬浮液形成后，水解成游离酸的透明溶液，如果温度上升至80°C，在1h内可完全水解，溶液变稠，再用碱调节pH值，最后发生胶凝作用。它是一种最有效的非丙烯酸的增稠剂，质量分数为0.25%～0.5%浓度范围就可形成透明的有很好外观的水溶胶。在pH5～11其粘度最大，pH3增稠作用急剧地下降，pH值高至13仍能保持有效增稠。表1－4－58列出各种常用的碱对其粘度的影响。

表 1-4-58　各种碱对Stabileze 06粘度的影响(w=0.5%浓度,25°C)

碱	碱/溶液(质量比)	pH值	粘度η/Pa·s
NaOH(w=10%)	1∶2.6	6.64	95.2
KOH(w=10%)	1∶2.6	4.73	85.0
NH_4OH(w=30%)	1∶1	4.76	86.0
单乙醇胺(MEA)	1∶0.6	8.42	94.2
二乙醇胺(DEA)	1∶0.7	6.36	97.5
三乙醇胺(TEA)	1∶1	7.11	117.0
氨基甲基丙醇(AMP)	1∶0.65	7.38	96.8
氨基甲基丙二醇(AMPD)	1∶0.8	7.86	101.0
三甲基胺	1∶1	7.47	97.0
甘氨酸羟甲酯钠盐	1∶2	5.93	98.0
四羟丙基乙二胺	1∶1.5	6.00	88.0

由Stabileze 06增稠的液体表现出非牛顿型流体的特性，其粘度随切变速度增加而下降。它也表现出屈服值(Yield Value)，即只有外加的切应力超过屈服值时即克服起始阻力，流体才会流动。它会形成稠厚的凝胶，然而，当搅拌、泵唧、灌装和涂抹在皮肤上时，能较容易地流动和分散开，这就是所谓的触变性。这对产品的制造工艺，贮存稳定性和产品外观及组织结构是十分重要的。例如，质量分数为0.15％浓度Stabileze 06的水溶液(pH＝7.0，用NaOH中和)，含50～70目砂粒质量分数为10％，其粘度为9000mPa·s，屈服值为450，悬浮液保存2年以上不发生沉淀。stabileze 06有较好耐切变的稳定性，如质量分数为0.5％浓度用NaOH中和的溶液，在3000r/min切速搅拌25min，粘度由60700mPa·s下降至50300mPa·s，但18h后恢复至原粘度的90％。其粘度对温度稳定性也较高，从室温到45°C之间粘度和塑变值变化很小，但是，紫外线会破坏交联，引起粘度下降，添加微量的紫外线吸收剂(如20mg/kg的二苯酮－4)可预防这一作用。

中和后的stabileze 06的溶液是阴离子型的水溶性聚合物，在与阳离子化合物复配时应特别小心。下列商品型号的乙烯基吡咯烷酮及其衍生物能与它配伍，形成透明凝胶:PVP K、PVP/VA、Advantage CP、Copolymer VC－713、H_2OLDEP－1、Gafquat 755N和Gafquat HS－100。

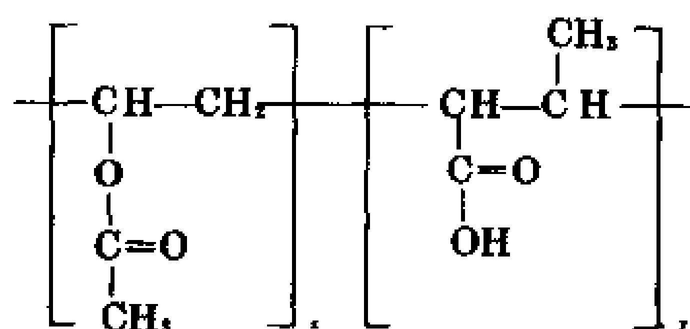
用途　Stabileze 06主要用作各类凝胶、膏霜、乳液和水剂的增稠剂，它容易分散，增稠效果比其他高聚物增稠剂高。它不仅可用于水溶液，而且也可用于其他溶剂(如乙醇、丙酮和甘油等)。它赋予产品很好的触变性、优良的组织结构和外观以及高的稳定性。也适用于制造水醇凝胶，如护发和护肤喷雾凝胶。

安全性　对眼睛和皮肤没有刺激作用，与上述Gantrez系列相近。

五、醋酸乙烯酯/巴豆酸系列共聚物

1. 醋酸乙烯酯/巴豆酸共聚物(Vinyl acetate/crotonic acid copolymer，商品名Resyn 28－1310(National starch and chemical company))[62,66]

结构式



物理和化学性质　醋酸乙烯酯/巴豆酸共聚物(Resyn 28－1310)是半透明的细珠粒。相对密度(25°C)约1.2，堆积密度0.79g/cm³，特性粘度(30°C，丙酮溶液)约0.3，酸值1.16mg/g。它是羧酸化醋酸乙烯酯的共聚物，使用时必须先中和剂中和。未中和的Resyn 28－1310不溶于水，用强碱(如AMP)完全中和可增加其溶解度。中和后Resyn 28－1310溶于乙醇和异丙醇。其溶解度取决于溶剂的种类、温度、中和剂的种类和中和度。用醇或水－醇体系作溶剂的护发制品用AMP中和，中和度80％～90％。用水作溶剂的发类和护肤类制品，中和度100％。改变AMP的量能较容易控制它所生成的膜的性质(如柔软性、吸湿

性和水溶性等)。中和度40%左右膜的硬度最大，中和度增加其膜的硬度下降。中和度增大，其膜的吸湿性增强。随着中和度增大，溶液的pH值由7升至9。在醇水体系中，相同浓度的溶液，随着水/醇比增大，其溶液的pH值稍有所下降。中和度50%的Resyn28－1310溶解性差;中和度70%时，可溶于水;中和度80%～90%，易溶于水。不同的中和度对所成膜的硬度也有影响，成膜的硬度有下列的次序:AMP>AMPD>THMAN>AEPD(THMAN为顺式羟甲基氨基甲烷，AEPD为2－氨基－2－乙基－1,3－丙二醇)。中和100g Resyn 28－1310，其中和度和所需AMP的克数分别为:中和度70%7.238g;80%，8.272g;90%，9.306g;100%，10.340g。

Resyn 28－1310含有极性的羧基，它与极性的二甲醚喷射剂(DME)很好配伍，在乙醇－水－DME三元体系的相图中，其完全混溶的区域很宽，一般配方完全适用。无水乙醇的体系中，用AMP中和的Resyn 28－1310与碳氢化合物的推进剂不配伍，但可添加小量的水(w=1%～10%)可有效地降低其浊点，增加其配伍性。用长链的硬脂基二甲胺中和也可降低其浊点。在醇－水体系中，也可使用CO_2作推进剂。

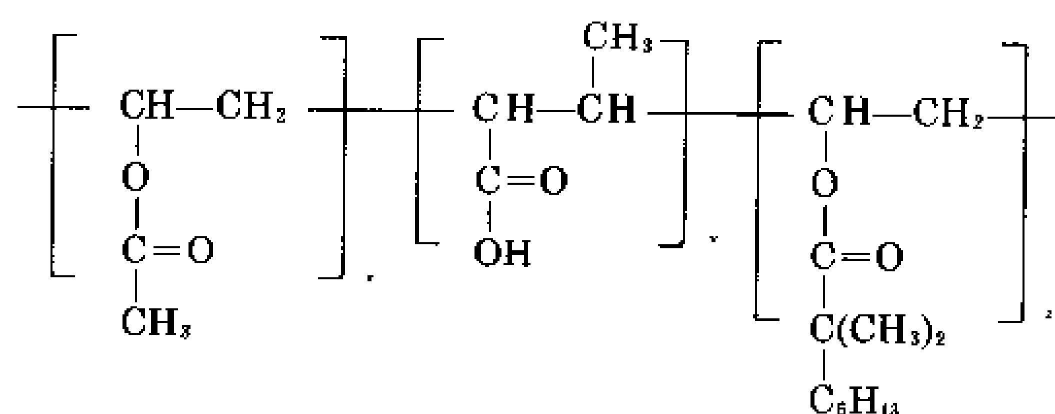
用途　Resyn 28－1310可形成透明的，耐潮气的膜，对头发有很好的亲合作用和优良的定型作用，可与各类的推进剂配伍。它主要用于各类护发和头发定型的产品中，如发胶、摩丝、定型啫喱等，用作成膜剂。其用量质量分数为1%～8%。

安全性　急性经口毒性(鼠)LD_{50}>34.6g/kg，对眼睛和皮肤的刺激性极轻微。在化妆品中使用是安全的。

市售商品　Resyn 28－1310(National starch and chemical co.)，Luviset CA66 (BASF)。

2. 醋酸乙烯酯/巴豆酸/新癸酸乙烯酯共聚物(Vinyl acetate /Crotonic acid/Vingl neodecanoate copolymer,商品名Resyn 28－2913，Resyn 2930(National Starch and chemical Co.)][62,65,66]

结构式



物理和化学性质　醋酸乙烯酯/巴豆酸/新癸酸乙烯酯的共聚物(Resyn 28－2930，Resyn 28－2913)是半透明的细珠粒。相对密度(25°C)1.132，堆积密度0.79g/cm³，特性粘度(30°C，丙酮溶液)0.28，酸值1.16mg/g。中和过的Resyn 28－2930溶于无水乙醇和异丙醇，不溶于水，但用强碱完全将羧基中和，可使它溶于水。适用的中和剂有:AMP、NH_4OH、NaOH和KOH等。用于制发胶的Resyn 28－2930，一般用AMP中和，中和度80%～90%。中和度对膜的强度、吸湿性、溶液pH值、浊点和保持卷曲性都有影响。中和度20%～25%时，薄膜强度最大，中和度再增，薄膜强度下降。未中和的Re-

syn 28－2930的薄膜，在21°C和R.H.90％时，平衡吸湿量为4％，中和度100％时，平衡吸湿量约升至15％。未用AMP中和的质量分数为3％Resyn 28－2930的无水乙醇溶液，其pH值约为6，随着中和度增加，pH值增大，中和度42％时，pH值约为8，再增加中和度，pH值变化很小，100％中和度时，pH约为8.5。用AMP中和，中和度80％的Resyn 28－2930的质量分数为3％无水乙醇溶液，pH为8.1，随着水的含量增大，pH下降，水的质量分数为80％时，pH值约为7.1，再增水含量，pH值不变。少量水可使体系的浊度明显下降(即配伍性增强)。此外，中和度增加，保持头发卷曲的能力下降。

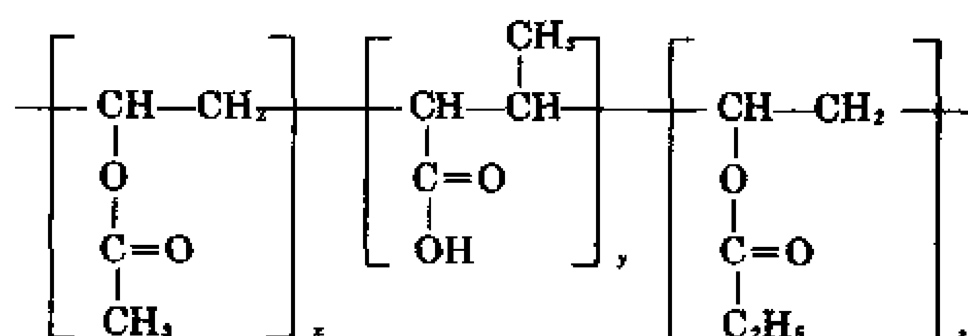
Resyn 28－2930无水乙醇溶液可与烃类的推进剂配伍，它也可与DME配伍。少量水分(w=1％～15％)可增进某些气雾剂型喷发胶配方对烃类推进剂的容忍度。用长链胺作主要或辅助中和剂，能很有效地提高它对烃类的容忍度，并可提高薄膜的塑性。

用途 Resyn28－2930和28－2913主要用于喷发胶、摩丝和各种头发定型制品中作为成膜剂。对头发定型和保持卷曲能力强，有调理性和光泽，对头发粘合性好，但梳理时不会起粒，能耐潮气。其用量范围质量分数为1％～8％。

安全性 急性经口毒性(鼠)LD_{50}＞34.6g/kg，急性皮肤毒性(鼠)LD_{50}＞10.2g/kg。对眼睛的刺激性(兔)极轻微，急性(一次)皮肤刺激作用轻微。90天亚急性气雾吸入毒性试验表明，未发现有异常症状。

3. 醋酸乙烯酯/巴豆酸/丙酸乙烯酯共聚物[Vingyl acetate/crotonic acid/vingyl propionate copolymer;商品名Luviset CAP(BASF)]

结构式



$x:y:z=50:10:40$

物理和化学性质 市售的醋酸乙烯酯/巴豆酸/丙酸乙烯酯共聚物(Luviset CAP)是透明的细颗粒，无臭，无味。活性物含量质量分数接近100％。酸值62～70，挥发物质量分数＜1.5％，残留单体质量分数＜0.1％。Luviset CAP的可溶性取决于其中和度。未经中和时，它只能溶于无水乙醇。使用胺类或氨醇类进行完全或部分中和便可制得其透明的乙醇或异丙醇溶液。它在水/醇溶剂的可溶性与其中和度和醇的种类有关。在Luviset CAP的配方中，最低所需的乙醇含量质量分数为35％。溶解所需时间随温度、搅拌速度和搅拌器的类型而异。

Luviset CAP是一种与丙烷/丁烷相容性甚高的三元共聚物。表1－4－59列出它在室温及0°C时，与丙烷/丁烷和二甲醚配伍，仍然得出透明清液的最高的推进剂浓度。

二甲醚、丙烷/丁烷或丙烷其中的任何之一均可混合，二甲醚不会影响与烃类的相容性。添加少量的水会降低其溶液的浊点。

表 1-4-59　Luviset CAP与推进剂的相容性(w=3%,AMP中和,中和度75%)

推进剂 \ 溶剂 / 浓度*w/%	乙醇溶液		异丙醇溶液	
	0°C	室温	0°C	室温
丙烷/丁烷(40∶60)	约30	约40	—	约22
二甲醚	约80	>90	约80	>80

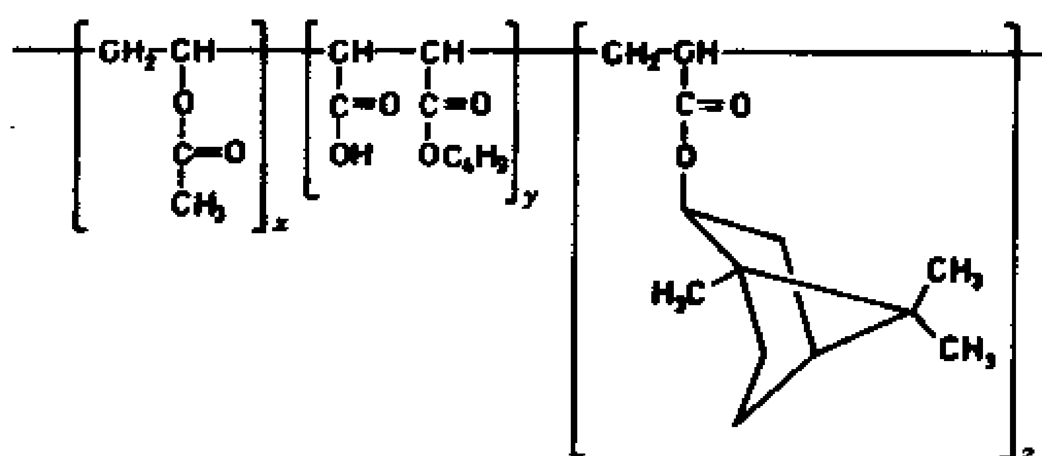
注:保持透明清液最高的推进剂浓度w%

Luviset CAP的定型功能可通过改变中和度进行调整。中和程度越大,薄膜就更为柔软,吸湿性也更强,更易溶于水。一般的应用,中和度为75%较为适中,兼顾到定型作用及清洗性能。

用途　Luviset CAP主要用于喷发剂,摩丝和定发液作为成膜剂,其主要特点是与烷类及二甲醚等推进剂配伍性好,卷发保持性和耐潮气的能力也好。一般用量(以质量分数计):气溶胶喷发剂1%~6%,手按泵唧式喷发剂1%~8%,定发液1%~6%。

4. 醋酸乙烯酯/马来酸单丁酯/丙烯酸异冰片基酯共聚合[Vinyl acetate/Butyl maleate/Isoborny/ acrylate copolymer,商品名Advantage CP(ISP)][64,67]

结构式



物理和化学性质　市售的商品(Advantage CP)是清澈浅黄色溶液(25°C),固体含量质量分数为48%~52%,布氏粘度(25°C,2号转子,10r/min)2500~3000mPa·s,酸值(mgKOH/g)170~190,K值33~39(Fikentscher's K值,在商业上常用K值来表示不同相对分子质量级别的聚合物)。Advantage CP最大的特点是它良好的坚挺性和定型作用,同时,还有"松脆"感觉,这是许多丙烯酸聚合物的特点。Advantage CP薄膜的可清洗性很好,清洗时不形成结垢,清洗后头发有清爽的用后感。卷发持久性试验证明,在潮湿的气候条件下,仍能保持较好的定型作用。

马来酸单丁酯作为单体之一而存在于共聚物中,可通过不同的中和剂和调节中和度来调整共聚物的溶解特性。常用的中和剂有:AMP TIPA、二甲基硬脂酰胺和二甲基牛脂胺等。中和度一般为10%。Advantage CP能很好地与二甲醚配伍,它与烃类(丙烷/丁烷)推进剂配伍性也较好。未经中和的聚合物溶液,组分中含有质量分数为35%~40%的丙烷/丁烷混合物,其浊点仍可保持在-10°C以下。用AMP或其他氨基醇中和后,也可配入

质量分数为30％的丙烷/丁烷混合物。用二甲基硬脂酰胺中和还可提高其配伍性。这种共聚合溶液粘度较低，其液流被泵或压出后易分离或细微的喷射物，雾化效果好，干燥时间短。为加强定型能力，泵式喷发胶的Advantage CP的含量可达到质量分数为10％固体，一般建议用量质量分数为6％固体。

用AMP中和的Advantage CP的乙醇溶液加水至质量分数为20％，仍能保持其透明度。这可满足把产品挥发性有机物含量降低至质量分数为80％的要求，对环境保护更有利，也符合环保法规。此外Advantage CP为质量分数50％的乙醇溶液，配制时很方便。

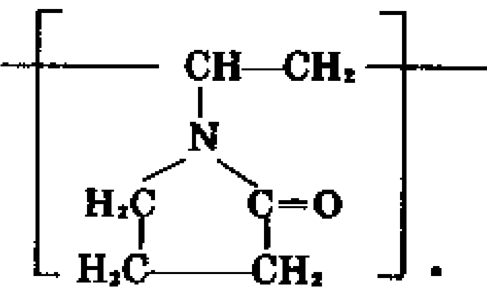
用途　主要用于头发定型产品，如在各类喷发剂、摩丝和啫喱水等中，用作成膜剂。

安全性　毒理学试验结果证明，Advantage CP不会刺激皮肤，对眼睛刺激很轻微，适宜用于发类制品。

六、聚乙烯吡咯烷酮和它的衍生物

1. 聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinylpyrrolidone,CTFA名:PVP)[1,68~70]

结构式



物理和化学性质　聚乙烯吡咯烷酮(PVP)是一种水溶性的聚酰胺。市售的PVP按K值(Fikentscher K值)分成四种粘度等级:K－15、K－30、K－60、K－90，其数均相对分子质量分别为10000和40000，160000和360000。K值或相对分子质量是决定PVP各种性质的重要因素之一。在给定浓度的条件下，K值大，其粘度越大。此外，PVP溶液和薄膜的性质也随K值变化。化妆品工业中常用的PVP等级是K－30。市售的PVP是白色可自由流动的粉末或固体，其含量为质量分数为20％、30％、45％和50％的水溶液等形式。PVP可溶于水，具有吸湿性，其平衡吸湿量约为环境的相对湿度1/3，与蛋白质的水合作用相似，每个单体与0.5mol的水缔合。表1－4－60和表1－4－61列出各类PVP的质量规格。

表 1-4-60　　食品级和医药级PVP的质量规格

指标名称	食品级PVP (FAO/WHO,1982)	医药级PVP(美国药典21版)	
		K－30	K－90
K值	—	27~32	81~97
含氮量 w/%(N,无水基计)	12.2~13.0	11.5~12.8	
水分 w/%	≤5	≤5.0	
灰分 w/%	≤0.02	≤0.1(硫酸盐)	
粘度(w=1%溶液)/mPa·s			
低相对分子质量(4万)	1.188≤1.325	—	
高相对分子质量(36万)	3.225~5.652		
醛含量 w/%(以乙醛计)	≤0.2	≤0.2	
单体含量 w/%(以VP计)	≤1	≤0.2	
砷含量/mg·kg^{-1}(以As计)	≤3	—	
重金属含量/mg·kg^{-1}(以Pb计)	≤10	10	
pH值(w=1%水溶液)	—	3~7	

表 1-4-61　　化妆品和工业用PVP(Luvikol K,BASF)的质量规格[70]

商　品　名	K值	残留单体 w/%	水分 w/%	灰分 w/%	固体含量 w/%	pH值(w=10%水溶液)
Luviskol K17(粉末)	15～19	<0.5	<5	<0.02	>95	3～7
Luviskol K30(粉末)	27～33	<0.2	<5	<0.02	>95	3～7
Luviskol K80(粉末)	74～82	<0.2	<5	<0.02	>95	5～8
Luviskol K90(粉末)	88～96	<0.2	<5	<0.02	>95	5～9
Luviskol K12(溶液)	11～14	<0.2	约50	<0.02	50±1	5～7
Luviskol K17(溶液)	15～20	<0.5	约50	<0.02	50±1	7～10
Luviskol K30(溶液)	27～33	<0.2	约70	<0.02	30±1	7～10
Luviskol K60(溶液)	52～62	<0.2	约55	<0.02	45±1	7～10
Luviskol K80(溶液)	74～82	<0.2	约80	<0.02	20±1	7～10.5
Luviskol K90(溶液)	90～103	<0.2	约80	<0.02	20±1	7～10.5

PVP不易发生化学反应。在正常条件下贮存，干燥的PVP是很稳定的。经防霉处理的溶液也是稳定的。当在空气中加热至150°C或与过硫酸铵混合在90°C下加热30min，PVP会交换而成不溶于水的化合物。在偶氮化合物或重铬酸盐等氧化剂存在下，光照会使PVP溶液变成凝胶。其溶液和强碱(如硅酸钠或磷酸三钠)共热时会生成沉淀。许多不同的化合物可与PVP生成络合物，如PVP与碘生成的络合物很稳定，并有很好的杀菌作用，并能降低其毒性；把聚丙烯酸、丹宁酸或甲基乙烯醚和马来酸的共聚物加到PVP的水溶液中，就会生成不溶解的络合物，这些络合物不溶于水、醇和酮，但用碱中和其中的多元酸，可使反应逆转；PVP与毒素、药物及化学毒品络合可降低它们的毒性；某些染料也可与PVP强烈络合，这就是PVP用作染料脱色剂的基础。

溶液的流变性质　水和甲醇是PVP最好的溶剂。pH值对PVP水溶液的粘度影响不大，如25°C时，pH0.1～10范围内，质量分数为5%浓度PVP K－30的水溶液的粘度2.3～2.4mPa·s；在浓盐酸中为4.96mPa·s。温度对PVP水溶液的粘度影响也较不明显。未交联的PVP溶液没有特殊的触变性，除非浓度非常高时才会有触变性，并显示很短的松驰时间。表1－4－62列出PVP K－30在各种溶剂中的粘度。

表 1-4-62　　PVP K－30在各种有机溶剂中(w%)的粘度(室温)

运动粘度ν/$mm^2 \cdot s^{-1}$			运动粘度ν/$mm^2 \cdot s^{-1}$		
溶　剂	2%PVP	10%PVP	溶　剂	2%PVP	10%PVP
冰醋酸	2	12	甘油	480	2046
1,4－丁二醇	101	425	异丙醇	4	12
丁内酯	2	8	甲基环己醇	3	10
环己醇	80	376	N－甲基－2吡咯烷酮	2	8
二丙酮醇	5	22	二氯甲烷	1	3
二甘醇	39	165	单乙醇胺	27	83
无水乙醇	2	6	硝基乙烷	1	3
乳酸乙酯	4	18	壬基酚	3300	—
乙二醇	24	95	丙二醇	66	261
一乙基醚	3	12	三乙醇胺	156	666

配伍性　不论是在溶液中或是以薄膜的形式，PVP均有高度的相容性，它能同大多数的无机盐溶液、许多天然和合成树脂以及其他化学品配伍。它们配伍性的例子见表1－4－63和表1－4－64。

表 1-4-63　　PVP和一些物质在水或乙醇中的配伍性

物质类别	物质名称	溶剂	固体含量 $w/\%$	溶液外观	膜的配伍性
天然和半天然胶或树脂	阿拉伯胶	水	5	部分溶解、混浊、多相	配伍
	刺梧桐胶	水	4	水溶解、两相	部分配伍
	黄蓍胶	水	4	部分溶解、白色、均相	部分配伍
	海藻酸钠	水	—	溶解	配伍
	虫胶	乙醇	5	溶解、透明、黄色	配伍
	乙基纤维素	乙醇	4	部分溶解、不透明、均相	配伍
	甲基纤维素	水	—	溶解	配伍
	羧甲基纤维素(低粘)	水	1	溶解、透明、无色、	配伍
	动物胶	水	3	不溶解、固体沉降	
	骨胶	水	—	溶解	不配伍
	玉米糊精	水	—	溶解	配伍
表面活性剂	壬基酚醚硫酸酯钠盐	水	3	溶解、透明、无色	配伍
	十二烷基硫酸酯钠盐	水	5	溶解、透明、无色	
	烷基磺酸酯盐	水	3	溶解、混浊、淡黄	部分配伍
	烷基苯基磺酸酯盐	水	5	溶解、透明、无色	
	烷基萘基磺酸酯盐	水	3	溶解、混浊、淡黄	不配伍
季铵盐	烷基二甲基苄基氯化铵	水	10	溶解、透明、无色	
	十二烷基异喹啉溴鎓盐	水	10	溶解、透明、无色	
	十六烷基吡啶氯鎓盐	水	10	溶解、透明、无色	

表 1-4-64　　PVP在各种溶剂的溶解性和配伍性

室温下能溶解10%($w/\%$)或更多的PVP的有机溶剂

醇类:	酸类:	胺类:	内酰胺类:
甲醇	甲酸	丁胺	2－吡咯烷酮
乙醇	乙酸	环己胺	N－甲基－2－吡咯烷酮
丙醇	丙酸	苯胺	N－乙烯基－2－吡咯烷酮
异丙醇	醚－醇类:	乙二胺	吡咯烷酮
正丁醇	乙二醇醚	吡啶	硝基烷类:
仲丁醇	二甘醇	吗啉	硝基甲烷
戊醇	三甘醇	2－氨基乙胺	硝基乙烷
2－乙基－1－己醇	己甘醇	二乙醇胺	酮类:
环己醇	聚乙二醇400	三乙醇胺	甲基环己酮
苯酚(50°C)	2,2－硫代乙醇	氨基乙基乙醇胺	酯类:
乙二醇	氯化烃类:	2－羟乙基吗啉	乳酸乙酯

续表

室温下能溶解10%(w/%)或更多的PVP的有机溶剂			
1,3-丁二醇 1,4-丁二醇 甘油	二氯甲烷 氯仿 二氯乙烯	2-氨基-2-甲基-1-丙醇 酮-醇类: 双丙酮醇	内酯类: γ-丁内酯
室温下基本不溶解PVP的有机溶剂			
烃类: 苯 二甲苯 甲苯 四氢萘 石油醚 正庚烷 己烷 干洗溶剂汽油	煤油 溶剂汽油 白矿油 环己环 甲基环己环 松节油 氯化烃类: 四氯化碳 氯苯	醚类: 二噁烷 乙醚 甲醚 乙基乙烯基醚 异丁基乙烯基醚 四氢呋喃	酮类: 2-丁酮 丙酮 己酮 酯类: 乙酸乙酯 乙酸仲丁酯
可直接溶解PVP的推进剂		需添加助溶剂(w=20%~30%乙醇)可溶解PVP的推进剂	
二氯一氟甲烷:Freon (DuPont) 一氯二氟甲烷: Freon 22 (Du Pont) Genertron 141 (General Chemical)		三氯氟四烷:Freon 11,Genertron 11 二氯二氟甲烷:Freon 12,Genertron 12 1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷: Freon 113,Genertron 226 1,2-二氯-1,1,2,2-四氟乙烷: Freon 114,Genertron 320 1-氯-1,1-二氟乙烷:Freon 142	

用途　在50年代初期，较老的、以虫胶和油为基础的头发定型剂迅速被PVP喷雾剂所取代，至今，仍较普遍地使用。它在头发上能形成可再湿的、透明的薄膜，且带有光泽，润滑性好。PVP与各种推进剂配伍性好，并有防腐性能，它广泛地用于头发定型及梳理产品中作为成膜剂、护肤乳液和膏霜的柔润剂及稳定剂、眼部与面部美容化妆品及唇膏的基料、染发剂中的分散剂和香波的稳泡剂。PVP有解毒作用和降低其他制剂对皮肤和眼睛的刺激作用。它也用于牙膏作为去污剂、胶凝剂和解毒剂。其主要的缺点是对潮性较敏感，但可通过使用它的醋酸乙烯酯共聚物，以减轻水分和湿度的影响。此外，PVP在医药、饮料和纺织等工业都有广泛的应用。

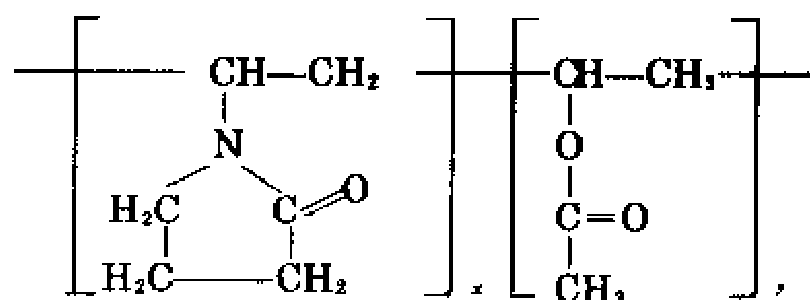
安全性　PVP在生理上是惰性的。PVP的急性口服毒性LD_{50}>100g/kg．它不刺激皮肤或眼睛，也不会使皮肤过敏。长期大量的毒理学研究证实，PVP能容许进行腹膜内、肌肉、静脉内注射和非肠道应用等。亚急性和慢性毒性作用结果为阴性。

市售商品　国外产品:Luviskol　K　grades(BASF);PVPK(GAF);Tri-K30(Tri-K)。国内产品:PVP　K-15、K-30、K-90(包括工业级和医药级，河南博爱开源精细化工厂);PVP K-90，北京防化研究院六部)。

2. 乙烯吡咯烷酮的二元共聚物

(1) 乙烯吡咯烷酮/乙酸乙烯酯共聚物[Poly (vinylpyrrolidone－co－vinylacetate) 简写PVP/VA Copolymer][71]。

结构式



物理和化学性质　PVP/VA是一系列由乙烯吡咯烷酮和乙酸乙烯酯按不同比例组成的共聚物。它是PVP改性的水溶性的聚合物，它兼有PVP和VA两类聚合物的优点。形成硬而有光泽且可用水洗去的薄膜。其粘度、软化点、对水敏感性均随VP/VA比值而改变。可溶于水(PVP/VA，70/30)，也可溶于乙醇和异丙醇以及大多数常见的有机溶剂。与多种改性剂及增塑剂配伍，与气溶胶型喷雾推进剂有良好的配伍性。市售PVP/VA有白色、可自由流动的粉末或质量分数为50%的水溶液、乙醇溶液和异丙醇溶液。PVP/VA系列的质量规格见表1－4－65。

表 1-4-65　　Luviskol VA(BASF)系列PVP/VA的质量规格

指标名称	Luviskol VA73E*	Luviskol VA64E	Luviskol VA55E	Luvisokol VA37E
PVP/VA	70/30	60/40	50/50	30/70
K值	33±4	32±4	32±4	32±4
残留单体(VA)w/%	≤0.1	≤0.1	≤0.1	≤0.1
水分w/%	≤0.5	≤0.5	≤0.5	≤0.5
固体含量w/%	50±2	50±2	50±2	50±2
氮含量w/%	～8.9	～7.6	～6.4	～3.8

* Luviskol VA XXE为乙醇溶液，Luviskol VA XXI为异丙醇溶液，Luviskol 73W和64W为水溶液，Luviskol VA64为粉末还有Luviskol VA28E和28I产品

用途　PVP/VA主要用于各类护发产品用作成膜剂和定型剂。它的耐潮气性能较PVP好。可通过选用不同VP/VA比值的聚合物，来控制和调节最终产品的性能。VA28I、VA37E、VA37I适用于无水气溶胶型及泵唧型喷发制品，它具有良好的防潮性能。VA55E、VA55I用于加氢乙醇定形液及发用增稠剂。VA64粉适用于发型啫喱及"湿式"啫喱。VA73E和VE73I适用于水基气溶胶和摩丝等。VA73W和VA64粉可用于水剂的配方。PVP/VA也可作为护肤的成膜剂，用于眼面和局部美容化妆品。

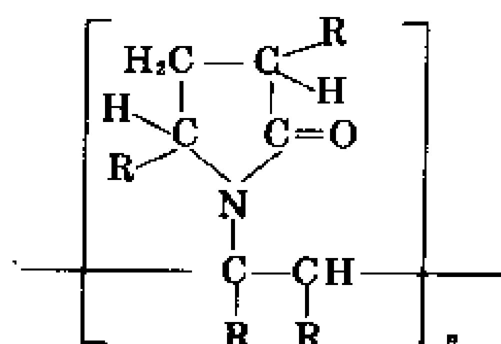
安全性　对皮肤和眼睛不会产生刺激作用，也不会引起皮肤过敏。

市售商品:国外产品:Luviskol VA系列(BASF);PVP/VA S－630，E－735，I－735，E535，I—535，E—335，I—335，E—235，I—235，W—735(ISP)。国内产品:CAP(PVP/VA)

73E、64E、55E、37E(河南博爱开源精细化工厂);PVP/VA系列(北京防化研究院六部);PVP/VA37E(北京日用化学研究所)。

(2) 乙烯吡咯烷酮/长链α－烯烃共聚物(Vinylpyrrolidone/Long chain α－Olefine copolymers)[72]

结构式



R＝H；C_4、C_{16}、C_{20}、C_{30}的α烯烃基

物理和化学性质　乙烯吡咯烷酮/长链α－烯烃共聚物[商品名Antaron(GAF)]是用α－烯烃使乙烯吡咯烷酮改性的产物。只要控制相对分子质量、α－烯烃链长及取代程度，即可形成一系列有不同特性的产品。市售Antaron系列的一些典型性质见表1－4－66和表1－4－67。

表 1-4-66　　市售Antaron系列(GAF)产品

商品名	R基	外观(w%)	可溶性
Antaron P－904	α－丁烯基	异丙醇溶液(45%)或粉末(100%)	水、乙醇
Antaron V－516	α－16碳烯基	异丙醇溶液(50%)	乙醇
Antaron V－216	α－16碳烯基	粘稠状液体(100%)	油溶
Antaron V－220	α－20碳烯基	蜡状固体(100%)	油溶
Antaron WP－660	α－30碳烯基	米色片状(≥97%)	油溶

表 1-4-67　　市售Antaron系列的一些典型性质

		Antaron V－216	Antaron V－220	Antaron wp－660①
CTFA名		PVP/Hexadecene Copolymer	PVP/Eicosene Copolymer	Tricontanyl PVP
外观(25°C)		浅黄色粘性液体	灰白色蜡状固体	米色片状固体
含量w/%		≥97(固体含量)	100(活性物含量)	100(活性物含量)
凝固点t/°C		—	35～40	6(熔点)
含氮量w/%(以100固体计)		2.0～3.0	2.9～3.6	2～3
亲水－亲油平衡值(HLB)		10	8	6
可溶性②	煤油	S	S	S(w=5%)
	矿物油	S	S	S(w=5%)
	蓖麻油	S(w=5%)	I	I
	乙醇	PS	I	I
	正丙醇	I	I	I
	水	I	I	I

注: ①Antaron WP－660溴值<10，相对粘度(30°C，w=5%甲苯溶液100系列Cennon－Fenske粘度计)1.20～1.55

②S＝溶解，溶解度≥20%，另有注明者除外；PS＝部分可溶，I＝不溶

Antaron系列中产品的亲水、疏水特性各异，故可溶性范围也甚广。Antaron P系列可溶于水和乙醇。Antaron V系列和WP－660是不溶于水，可根据其HLB值选用，它们是表面活性特强的成膜剂，所成薄膜具有抗水性和防潮性。它们对角蛋白的表面(如皮肤)有较好的亲合作用，能长时间地保持活性物(如防晒用品中的紫外线吸收剂、护肤品的润滑剂、药物的活性成分和美容化妆品中的颜料组分等)于肌肤表面。它们是极佳的颜料分散剂和悬浮剂，有助于提高颜料功效，改良化妆品的覆盖度、耐磨性和持久性。Antaron系列可在宽广pH值范围内与非离子、阴离子及阳离子表面活性剂和聚合物配伍。它们都有防水特性，但也易于用肥皂或其他洗涤剂清洗，不会发生积聚。

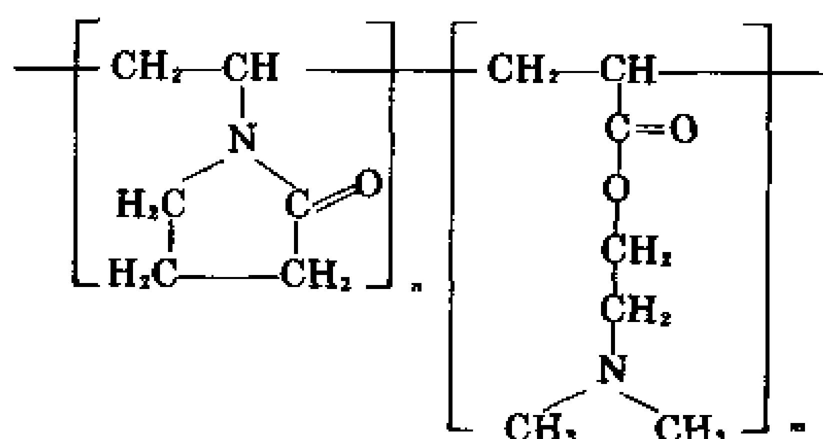
用途　Anataron系列主要用于防晒用品作为防水剂，也可用作润肤霜和花露水的防水剂。用于美容化妆品，如睫毛油、眼线膏和唇膏的无刺激性颜料的分散剂，其一般用量为颜料质量分数的2.5％～9.0％，可使其产品质地坚实而又平滑易涂。它们也可用作护肤制品的调理剂，可赋予皮肤柔滑的用后感。用量范围(以质量分数计)：防晒剂1％～5％、膏霜和乳液2％～5％、美容化妆品3％～10％。

安全性　Antaron系列不刺激眼睛和皮肤，也不会引起皮肤过敏和引发粉刺。在化妆品使用，一般公认为安全的。

市售商品　见表1－4－66。

(3) 乙烯吡咯烷酮/二甲氨基乙基甲基丙烯酸酯共聚物(CTFA名PVP/Dimethylamino－ethylmethacrylat copolymer，简写VP/DMAEMA)[73]

结构式



物理和化学性质　VP/DMAEMA共聚物的商品名Copolymer 845、937和958(ISP)。它是高、中相对分子质量的产品，以粘稠溶液形式供应用户的。Copolymer 845是固体含量质量分数为20％的水溶液，其pH值6～8；Copolymer 937是固体含量质量分数为20％的水溶液，其pH值5～7；Copolymer 958是固体含量质量分数为50％的乙醇溶液，pH值6～7。它们是优良的成膜树脂和调理剂。对头发和肌肤有亲合作用，但不会积聚。干梳和湿梳性能良好，可增加头发的平整、光泽、坚挺和柔美感，令肌肤柔滑爽快。它们与醇系、多种化妆品添加剂、增稠剂和气雾产品的推进剂配伍性好。

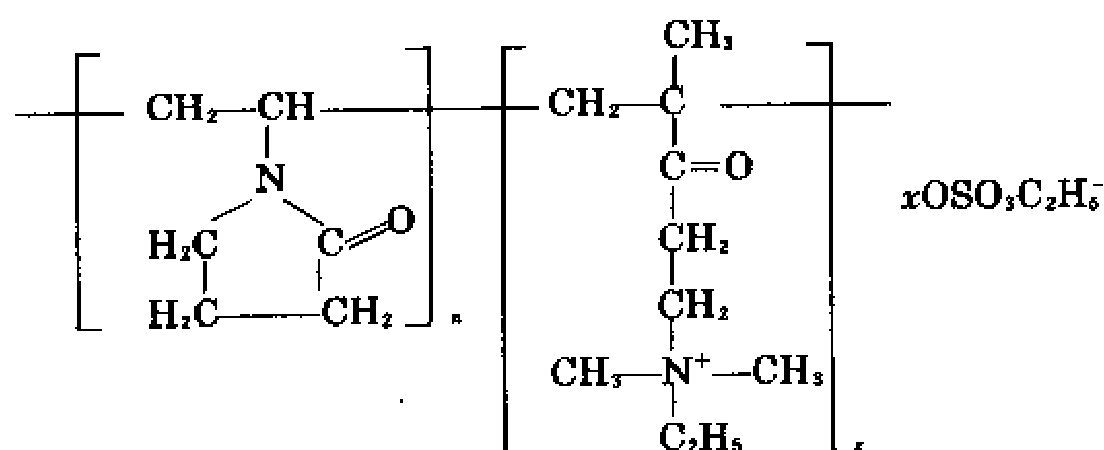
用途　用于喷发胶、干发调理剂、定型液、凝胶和摩丝。用作发用制品的调理剂和增稠剂。在护肤制品中，如膏霜、乳液、软皂、刮脸膏、祛味剂及防汗剂等，用作肌肤调理剂。喷雾制品只可使用Copolymer 958。一般用量：(以质量分数计)：摩丝和嗜喱制品2％～10％，护发素和香波2％～5％。

安全性　Copolymer 系列不刺激皮肤和眼睛，也不会引起皮肤过敏。

市售商品　Copolymer 845、937、958(ISP)

(4) 乙烯吡咯烷酮/季铵化二甲氨基乙基甲基丙烯酸酯共聚物[73]

结构式



例　乙烯吡咯烷酮/二甲氨基乙基甲基丙烯酸酯－硫酸二乙酯季铵盐共聚物[CTFA名Polyquaternium－11,简写PVP/DMAEMAQ,商品名Gafquat 734,755N(ISP)]

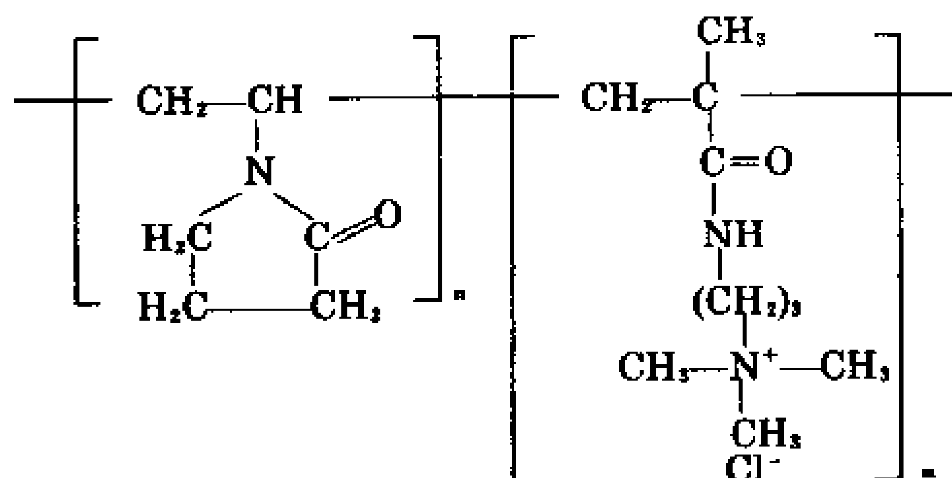
物理和化学性质　市售的Gafquat 有两种相对分子质量级分的产品，Gafquat 734具有中等相对分子质量$\bar{M}_w=100000$，质量分数为50％ 固体含量的粘性乙醇溶液。Gafquat　755N具有高相对分子质量$\bar{M}_w=1000000$，质量分数为20％含固量的高粘度水溶液。它是阳离子型的水溶性聚合物，对头发有较好的亲合作用，抗静电。能形成透明、无粘性、连续的薄膜。令头发更易梳理、有光泽、平整，并能提供调理和坚挺的效果，积聚极少。可与非离子、阴离子及两性表面活性剂配伍。

用途　主要用于定型发胶、摩丝、凝胶和上光剂，用作成膜剂和调理剂。也用于香波、护发素、剃须膏、润肤乳液和膏霜、祛臭剂、防汗剂、皂液和皂条，作为调理剂，增加用后舒畅感。一般用量(以质量分数计):凝胶和摩丝2％～10％、护发素和香波2％～5％。气雾制品一般用Gafquat 734。

安全性　不刺激皮肤，对眼睛刺激性很轻微。美国化妆品制剂评论(CIR)认定它是安全的。

(5) 乙烯吡咯烷酮/甲基丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵共聚物[简写PVP/MAPTAC,商品名Gafquat HS－100(ISP)][73]

结构式



物理和化学性质　市售的Gafquat HS－100是淡黄色粘稠糊状液体，固体质量分数为19％～21％，pH值5～8，粘度(25°C、20r/min)≥60000mPa·s。它是水溶性阳离子聚合物。在高的pH值(如pH＝10～12)下对水解仍能稳定。它能与阴离子表面活性剂、非离子

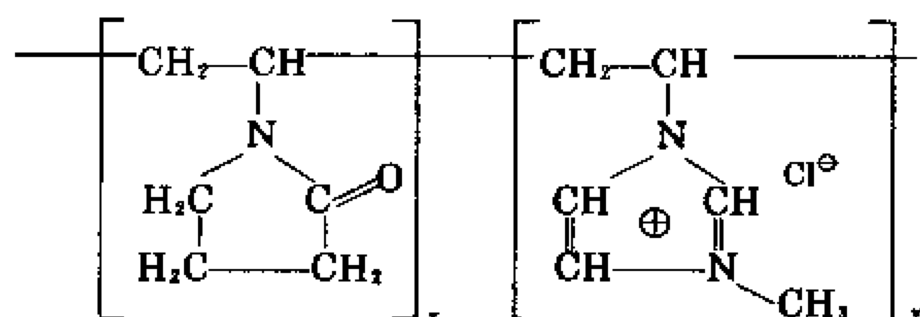
表面活性剂和两性表面活性剂配伍。它对头发和肌肤有较好的亲合作用，具有很好的调理作用，特别是能明显地减少湿梳的阻力，它能形成透明有光泽的薄膜，柔韧而不粘手，用于湿、干发时粘性都很低，保持发型的性能极优异。它也不会产生积聚，容易清洗。

用途　在长效卷发液、调理香波、护发素、香体露和润肤露等产品中，用作调理剂。在发类定型产品，如凝胶、香露、上光剂和摩丝中，用作成膜剂。

安全性　Gafquat HS－100急性经口毒性(鼠)LD_{50}>5g/kg。树脂原液急性(一次)皮肤刺激试验(小鼠)，产生中度的皮肤刺激发炎；对眼睛刺激极微，一次眼部刺激试验(小鼠)，未发现任何角膜炎或刺激反应。它在化妆品使用的浓度下可认为是安全的。没有光毒性和光致敏性，反复斑贴试验反应轻微。

(6) 乙烯吡咯烷酮/季铵化乙烯基咪唑共聚物[Vinyl pyrrolidone/Vinylimidazoliummethochloride copolymer，CTFA名Polyquaterium－16，简写PVP/VI，商品名Luviquat FC905，FC550，HM520，FC370(BASF)][74]

结构式



物理和化学性质　市售Luviquat系列是无色至浅黄色水溶液。其典型性质见表1－4－68。

表 1-4-68　　Luviquat (BASF)系列典型性质

	Luviquat FC905	Luviquat FC550	Luviquat HM552	Luviquat FC370
VI/VP比值	95：5	50：50	50：50	30：70
固体含量w/%	38～42	38～42	19～21	38～42
相对分子质量(约值)	40000	80000	800000	100000

它们能溶于水和乙醇，形成中性清液。它们在与阴离子表面活性剂配伍性上略有差别。VP含量高的FC550、HM552和FC370可与常用的大多数阴离子表面活性剂配伍；FC905与单独阴离子表面活性剂不配伍，但在有甜菜碱或两性表面活性剂存在时，甚至高浓度也能与AES配伍，它可与任何浓度的不同类型的非离子表面活性剂配伍。它们对头发和皮肤有较好的亲合作用，但不会产生积聚。它们的阳离子活性随VI含量增加面增大，能赋予产品良好的梳理性、柔和性、平滑性和光泽。

用途　在发类制品中，如护发素、调理香波、摩丝、凝胶和喷发胶等，用作调理剂和成膜剂。在护肤制品中用作调理剂。

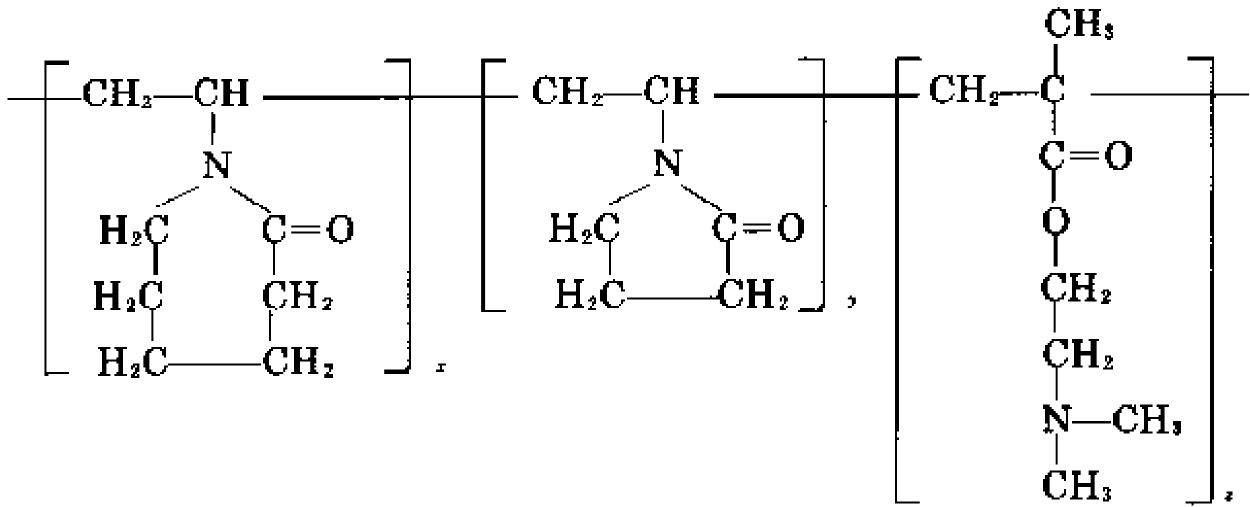
安全性　与其他季铵化水溶性聚合物相比较，对皮肤和眼睛的刺激性很轻微。在化

妆品使用浓度条件下，可认为是安全的。

3. 乙烯吡咯烷酮的三元共聚物

(1) 乙烯基己内酰胺/乙烯吡咯烷酮/二甲氨基乙基甲基丙烯酸酯共聚物[CTFA名 Vinylcaprolactam/PVP/Dimethylaminoethyl methacrylate copolymer,简写VCL/PVP/DMAEMA，商品名H_2OLDEP－1，Copolymer VC－713(ISP)][73]

结构式



物理和化学性质 市售H_2OLDEP－1和CopolymerVC－713是具有阳离子功能的水溶于聚合物和溶于水、乙醇与水－乙醇混合物。与各种类型气溶胶推进剂配伍性极佳，包括与烃类(可高达体积分数为60％～70％容限)配伍。可与其他各种化妆品原料配伍。使用时无需中和。它们有优异的定型能力，是很好的头发定型的成膜剂，在固体含量低、高湿度环境下仍能发挥作用。它们的一些物理性质见表1－4－69。

表 1-4-69 VCL/PVP/DMAEMA共聚物典型性质

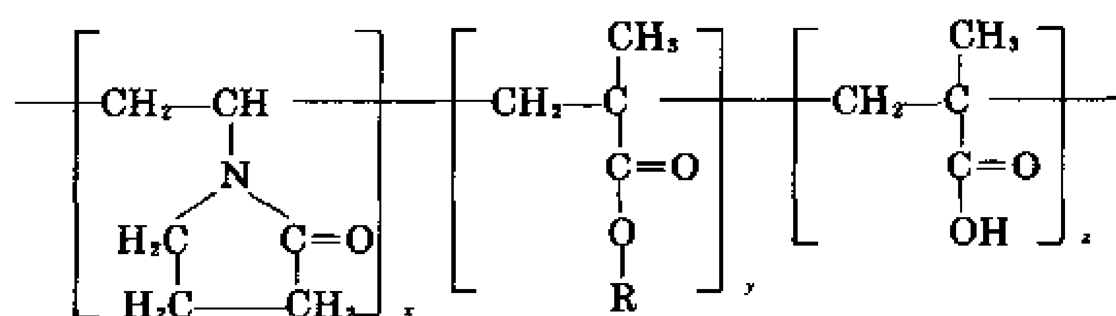
商 品 名	H_2OLD EP－1	Copolymer VC－713
外 观	白色粉末	粘性液体(w=37％乙醇溶液)
固体含量w/％	～98	37±2
颜色(w=10％乙醇溶液)，APHA	100	<100
含水量w/％	<2	<0.5
浊点t/℃(w=1％固体水溶液)	44	44
相对粘度(25℃)	1.45～1.75	1.45～1.75

用途 在各类头发定型产品中，如气雾型或泵唧型喷发剂、定型凝胶和定型摩丝，用作成膜剂。保持发型效率高，故在配方中用量少，在高湿度环境下仍能保持发型。溶解度范围较大，可引入足够的水，也可配制含挥发性有机化物(VOC)低于质量分数为80％的喷雾制品，与烃类配伍性好。可配“无醇”制品。

安全性 对皮肤和眼睛的刺激性很轻微，在化妆品使用浓度下，可认为是安全的。

(2) 乙烯吡咯烷酮/甲基丙烯酸酯/甲基丙烯酸共聚物[Vinylpyrrolidone/Methacrylatel Methacrylic acid terpolymer,CTFA名PVP/Methacrylate,商品名 Luviflex VBM35(BASF)][74]

结构式



R＝C_2H_5—[Stepanhold R－1(Stepan)];$(CH_3)_3C$－,[Luviflex VBM35 (BASF)′]

物理和化学性质　市售的Luviflex VBM35是质量分数为50％的乙醇溶液。无色，略带特征气味。溶于水、乙醇和极性有机溶剂。它与气雾制品的各种推进剂配伍性很好，例如，中和度为75％的质量分数为2％浓度的乙醇溶液(用AMP中和)，可与质量分数为74％丙烷/丁烷混合物相容。它具有优良头发卷曲保持能力，吸湿性低。清洗也较容易。配制时需要中和，常用中和剂AMP，中和度75％～100％。

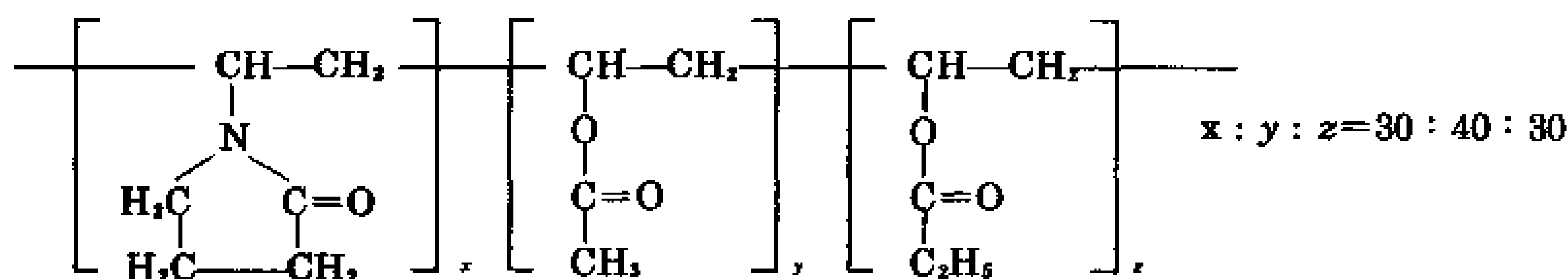
用途　主要用于各类头发定型产品，特别是气雾制品，如发胶和摩丝，用作成膜剂。主要的特点是头发卷曲保持能力好，耐湿，且与推进剂配伍性好。

安全性　对皮肤和眼睛的刺激性很轻微，在化妆品使用浓度下，可认为是安全的。

市售商品　Luviflex VBM35(BASF)，Stepanhold R－1(Stepan)。

(3) 乙烯吡咯烷酮/乙酸乙烯酯/丙酸乙烯酯共聚物[Vinylpyrrolidone /Vinyl acetate/vinyl prpionate copolymer,CTFA名PVP/VA/Vinyl propionate copolymer,商品名Luviskol VAP343(BASF)][74]

结构式



物理和化学性质　市售Luviskol　VAP是质量分数为50％的乙醇溶液(Luviskol VAP343E)和异丙醇溶液(Luviskol　VAP343I)。它可溶于水、乙醇和异丙醇等极性溶剂。与烃类的配伍性也较好，固体含量质量分数为2％的乙醇溶液，在丙烷/丁烷混合物含量质量分数为42％时，仍可配伍。较常使用乙醇－水混合物作溶剂。吸湿性也较低，头发卷曲保持能力中等。

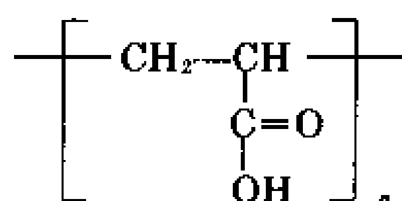
用途　主要用于各类头发定型制品，如各类喷发胶、摩丝和凝胶制品，用作成膜剂。一般用量质量分数为3％～6％。

安全性　不会刺激眼睛和皮肤，在化妆品使用浓度下，可认为是安全的。

七、丙烯酸、甲基丙烯酸和丙烯酰胺的衍生物

1. 聚丙烯酸类聚合物[Acrylic　acid　polymers　CTFA名Carbomer,商品名Carbopol(BFGoodrich)][75～78]

结构式



自1953年，Goodrich公司首先将Carbomer 934引入市场，应用于个人护理产品以来，至今已有40年的历史。Corbomer系列的生产工艺、产品品种的发展和性质的研究、应用的扩展、毒理学和安全性的评价等方面都受到广泛的重视，发表了大量有用的文章和专利。Carbomer系列产品已成化妆品工业应用较广的一类水溶性聚合物。

物理和化学性质　不同型号的Carbopol树脂(Goodrich)性能有异，但具有一些通性。它们都是松散、白色、微酸性的粉末。堆积密度约208kg/m³，相对密度1.41，含水量质量分数≤2.0%，平衡吸湿量(R.H.50%)8%～10%，质量分数为1%水分散液pH值2.5～3.0，质量分数为0.5%水分散液pH值2.7～3.5，当量值76±4，灰分0.009mg/kg(平均值)，玻璃化温度100～125°C，重金属含量≤10mg/kg。Carbopol系列的一些特性和用途见表1－4－70。

表 1-4-70　　Carbopol系列特性和用途

商品名	相对分子质量(近似值)	特性	用途
Carbopol 907	450000	易溶于水，不粘，有很好的润滑性	主要用于需要高羧基含量，粘度较低的体系，如钻井泥浆、水处理等
Carbopol 910	750000	对离子的容忍度高，较低的浓度下，可形成低粘度，稳定的悬浮液	其流体的回缩性缓慢，适于浸涂和手刷漆。用于调整高相对分子质量Carbopol树脂的流变性
Carbopol 941	1250000	可形成低粘度的、稳定的乳液和悬浮液。在含离子的体系和中至低浓度时，增稠效率较Carbopol 934,940高	主要用于香波、乳液和稀凝胶的稳定剂，其透明度较突出，在中等浓度离子体系中，仍然有效
Carbopol 934	3000000	在高粘度时，有很好的稳定性，形成稠厚的凝胶、乳液和悬浮液	适用于稠厚的配方，如粘凝胶，乳液和悬浮液，其水溶液有较快回缩性，特别适于化妆品和喷雾覆盖膜
Carbopol 934P	3000000	高纯医药级，已为美国FDA确认	主要用于医药工业中，增稠、悬浮，助乳化。也用控制释放片剂包膜
Carbopol 940	4000000	在高粘度时有优良的增稠效能，形成凝胶有触变性	主要用于透明凝胶类产品，在水或水－醇体系中形成清澈透明的凝胶，在溶剂体系中仍可增稠，制品有触变性

溶液的流变性质　Corbopol树脂是含有聚烯基聚醚交联的丙烯酸聚合物。这些树脂是呈弱酸性，其酸性弱于醋酸，它们很容易生成盐。它们在水中的pH值，随树脂浓度的不同，在2.8～3.2的范围之间。浓度越高羧基浓度也越高，pH值便更低。它们的流变性质已被较广泛地研究。

(1) 增稠机理

控制Carbopol树脂的增稠性能有2种机理，即中和增稠和氢键结合增稠。

① 中和增稠：将酸性的Carbopol树脂转变成适当的盐，使溶液增稠是最通常的方法。粉末状Carbopol树脂，分子卷得很紧，其增稠能力受到限制(图1－4－13)。分散于水后，其分子进行水合而产生一定程度的伸张，即使在中和之前，其水溶液浓度质量分数为3%时，粘度可达30000～40000mPa·s。为了产生高粘度，其分子必须伸开。采用氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵之类的无机碱类或低相对分子质量的有机胺类中和Carbopol，使其分子离子化并沿着聚合物的主链产生负电荷。同性电荷之间的相斥便促使分子伸直变成张开结构(图1－4－14)。此反应进行迅速，增稠作用瞬即完成。

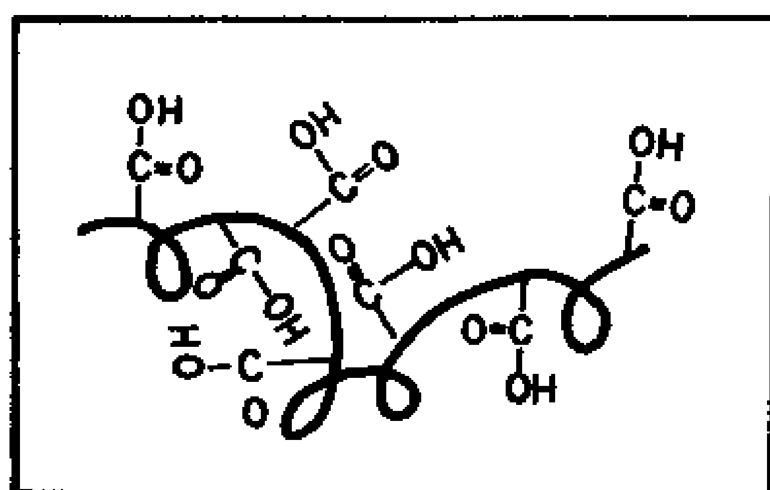


图 1－4－13　Carbopol树脂分子处于放松状态的示意图

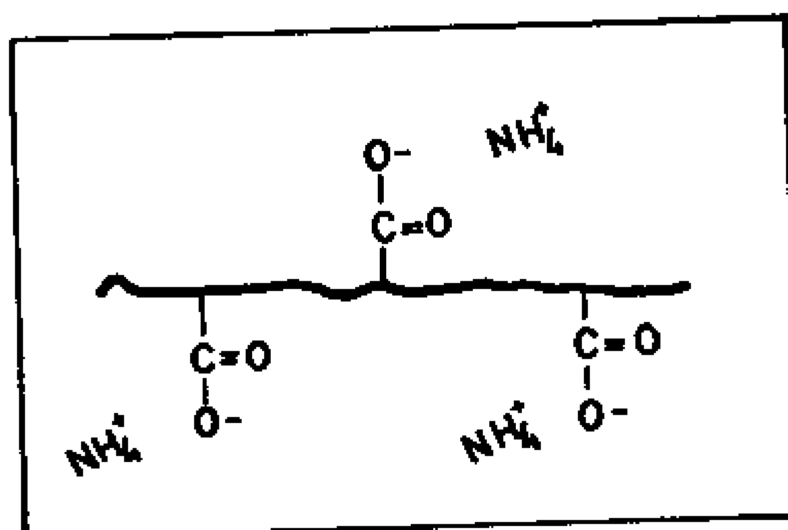


图 1－4－14　Carbopol树脂分子处于伸张状态的示意图

② 氢键结合增稠：Carbopol树脂的水合分子也可以加质量分数为10%～20%的羟基给予体，如具有5个或以上乙氧基的非离子型表面活性剂，而其卷曲分子在含水系统中解开。因为氢键结合不是瞬时完成的反应，需要5min至3h才能达到最高值。将分散体系加热到70℃可使增稠加快，但超过70℃的温度不宜采用(图1－4－15)。某些常用的多羟基及多乙氧基反应剂是非离子型表面活性剂、溶剂、多元醇、乙二醇－硅烷共聚物、聚环氧乙烷和充分水解的聚水烯醇等。

在上述溶剂体系中，不必中和即能被Carbopol树脂所增稠，主要因为Carbopol树脂与这类溶剂生成强的氢键。加适宜的胺生成可溶于溶剂的Carbopol树脂的盐。盐的生成使卷曲的树脂分子转变成张开的结构，从而实现了非水溶液中的增稠。溶剂增稠的理论很复杂，其基础是溶剂或混合溶剂与溶质之间的溶解参数的匹配、氢键结合以及偶极矩性质。

③ 双重中和增稠：当用Carbopol树脂作为主乳化剂时，若部分地用水溶性无机碱中和与部分用油溶性胺中和，可取得最佳的稳定性。双重式中和生成在水中和油中都可溶的盐，在油相和水相之间起了桥梁作用，形成化学及物理稳定性都极佳的乳液。氢氧化钠和PEG15－椰子基胺(Ethomeen C－15)是最普遍使用的双重中和的中和剂。双重中和增稠对提高乳液的稳定性是很有效的。

(2) pH值对粘度的影响

当Carbopol树脂溶液被中和时，溶液粘度总是被提高。在pH值5～10范围内，粘度几乎不变，但随着pH值继续增高，增稠效率又要下降。这是由于过多的中和剂起着离散离子

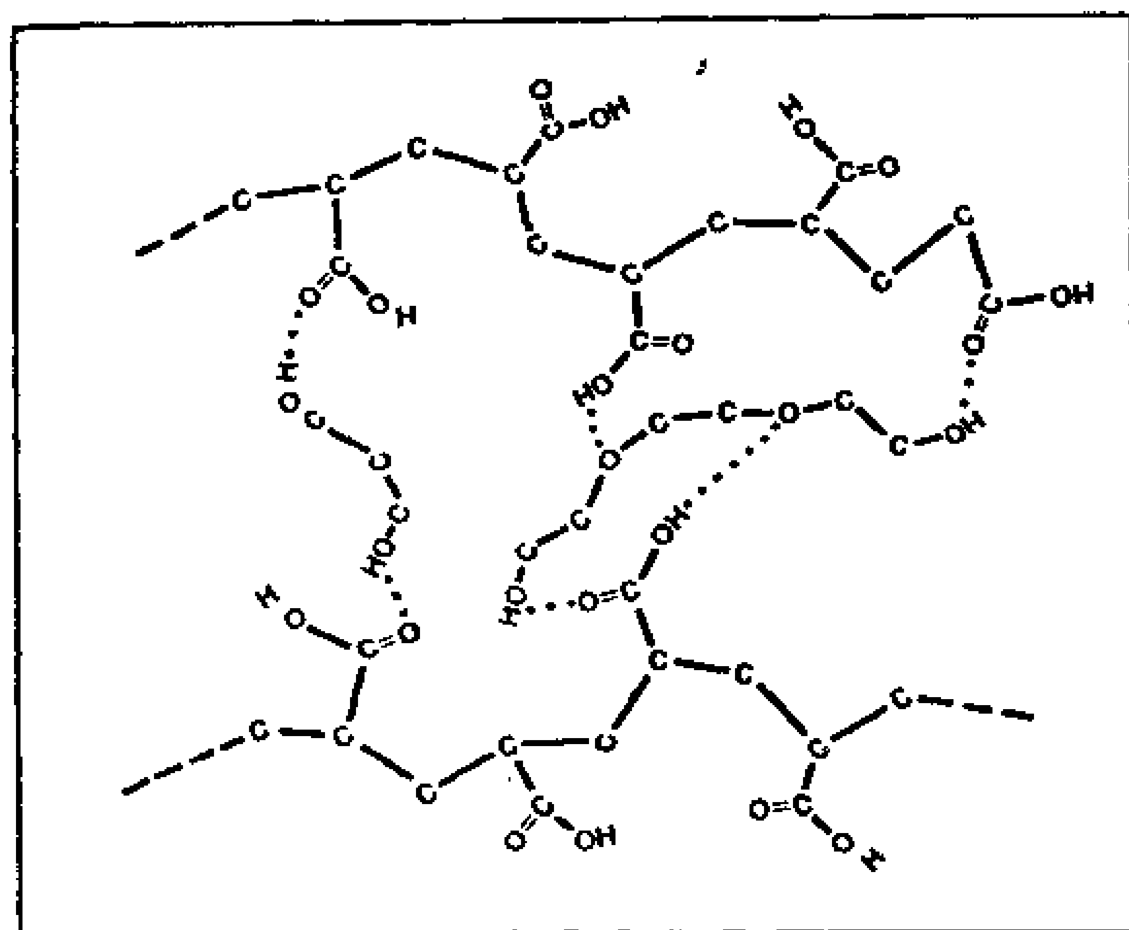


图 1－4－15　氢键结合示意图

的作用。树脂含量较高时pH粘度曲线上的平坦部分也会更宽一些。未被中和的Carbopol 934树脂的质量分数为1％水溶液的粘度只有390mPa·s，用氢氧化钠中和至pH7.0时，粘度增高到超过50000mPa·s。不同的中和剂对粘度的影响也有较大的差异。图1－4－16、图1－4－17、图1－4－18和图1－4－19示出不同中和剂情况下，pH值对粘度的影响。

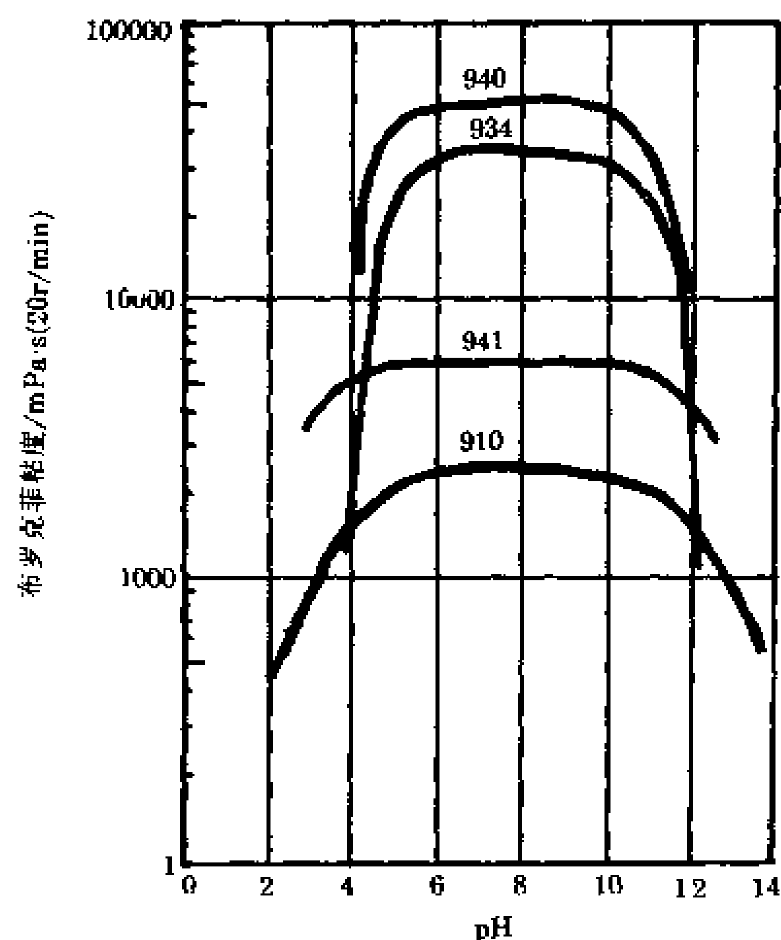


图 1－4－16　pH值对w＝0.2％Carbopol树脂水溶液粘度的影响(用w＝10％NaOH中和)

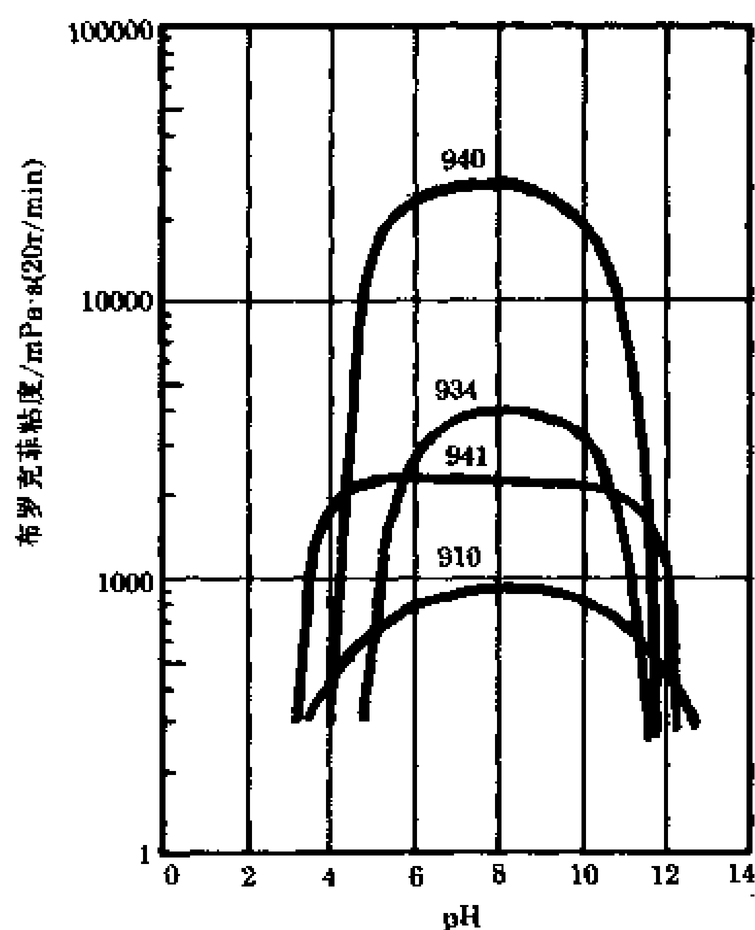


图 1－4－17　pH值对w＝0.5％Carbopol树脂水溶液粘度的影响(用w＝10％NaOH中和)

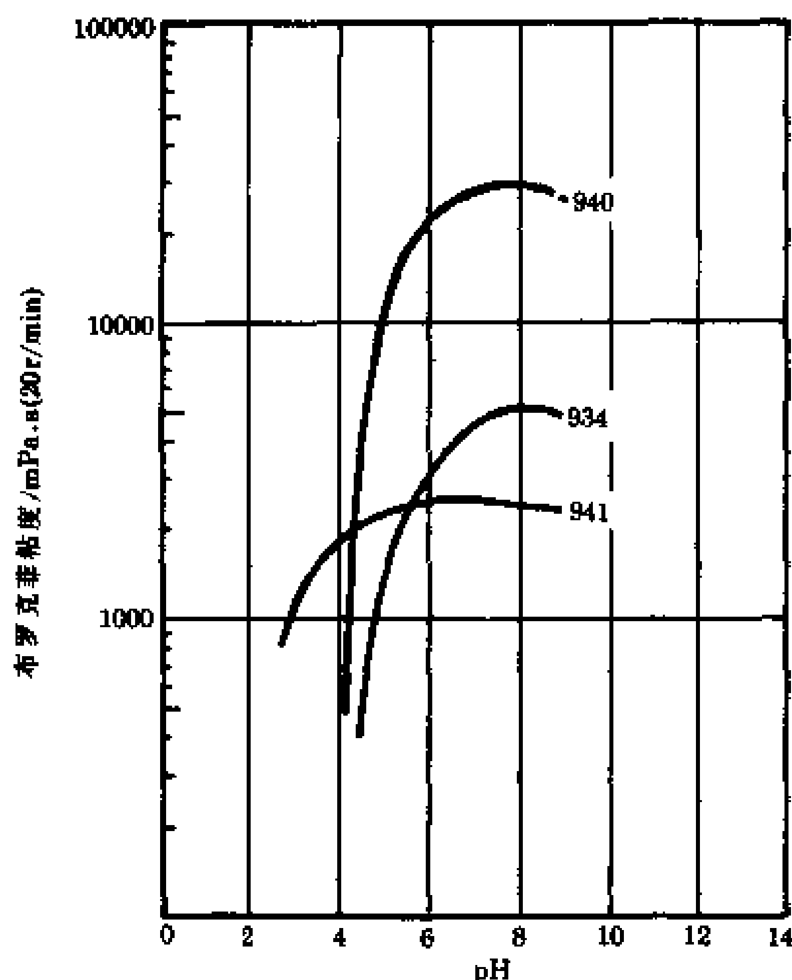


图 1－4－18　pH值对w=0.2%Carbopol树脂水溶液粘度的影响(用w=50%三乙醇胺中和)

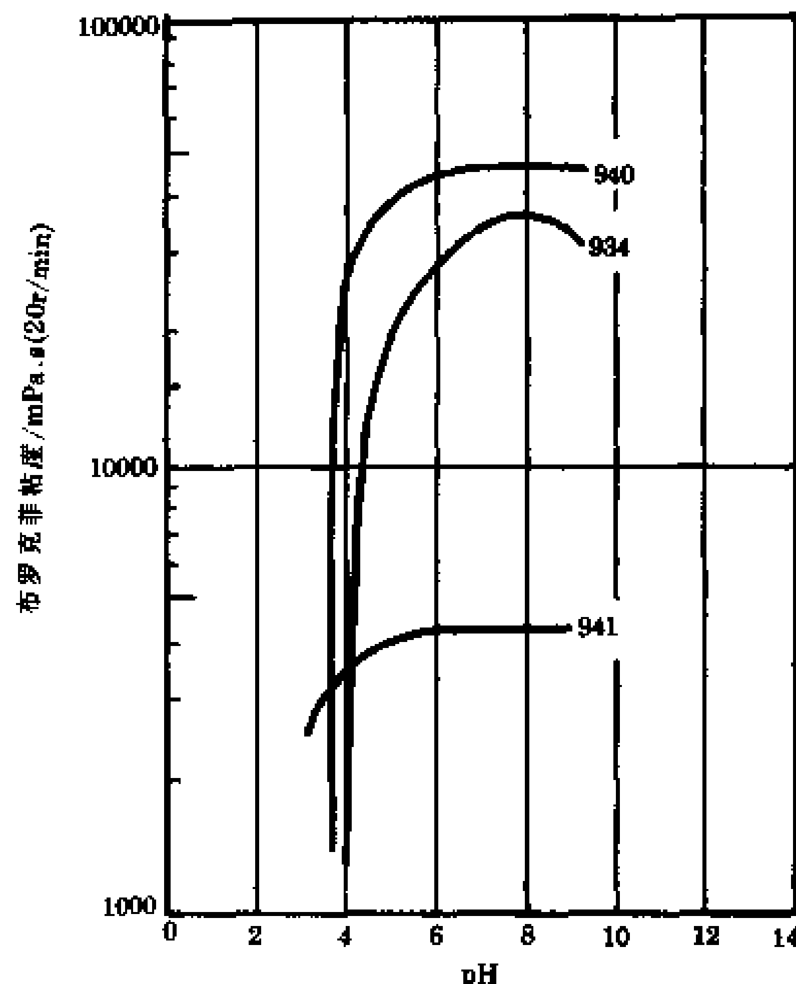


图 1－4－19　pH值对w=0.5%Carbopol树脂水溶液粘度的影响(用w=50%三乙醇胺中和)

(3) 流动性

Carbopol树脂能使液态体系具有特别的流动性和塑变值。许多水溶性聚合物形成具有假塑性的溶液。具有塑流性的溶液在其上施加的切应力超过某一最低值时，即所谓屈服值(或称塑变值Plastic Yield Value)，才会流动。Carbopol树脂能有效地产生具有屈服值的塑流溶液。屈服值常被定义为:在承受切应力下流动的起始阻力。Carbopol树脂中和后很容易形成稠厚而结实的胶体，但对涂抹和输送的阻力很小。因此，粘厚的Carbopol树脂无论搅拌、泵送和涂布都很容易，即有较好的触变性。

Carbopol树脂的溶液具有屈服值，这样能提高乳液和悬浮液的稳定性。在这些体系中，稳定性问题就是指防止相分离(如乳油的漂浮、破乳或沉降等)。阻止相分离常用的方法有:改变液滴或微粒的大小、降低分散相与连续相之间的密度差、增加连续相的粘度和搅拌分散均匀。Carbopol树脂在分散介质中产生屈服值并控制分散相与分散介质间的相对流速或沉降速度，从而，形成了永久稳定的乳液和悬浮液。由于屈服值无方向性，因此，分散介质能全方位的阻止粒子和油滴的运动。从表1－4－71所列的数据中很容易地看出屈服值的重要性。这些数据主要取自0.06cm平均直径的二氧化硅砂粒。可见，控制永久性悬浮体的因素是屈服值而不是粘度。在这个体系中，形成永久稳定砂悬浮体的临界最低布罗克菲塑变值是90～124(Brookfield yield value)。图1－4－20为一些水溶性聚合物流变性质的比较。图1－4－21表示出各种Carbopol树脂的粘度和屈服值的关系。

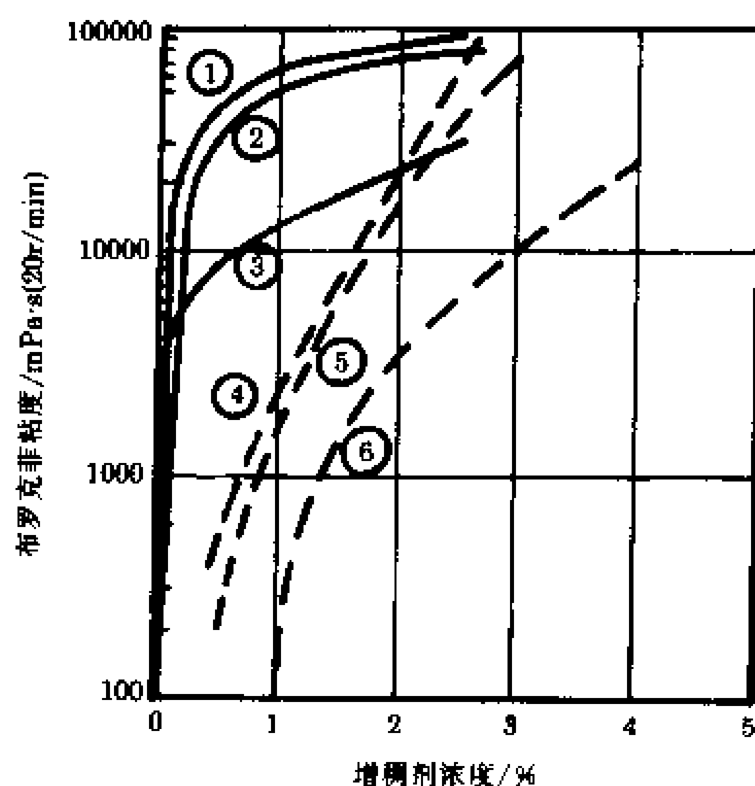


图 1－4－20　Carbopol树脂和各种水溶性聚合物溶液增稠效率的比较

1—Carbopol 940　2—Carbopol 934

3—Carbopol 941　4—CMC

5—海藻酸钠　6—黄蓍胶

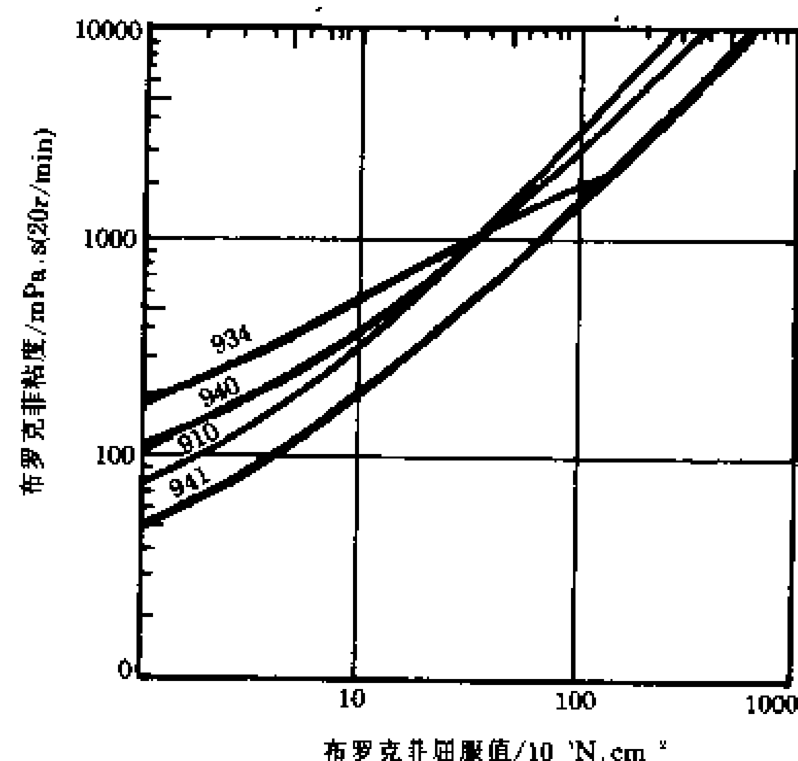


图 1－4－21　Carbopol树脂水溶液的布罗克菲粘度和屈服值的比较

表 1－4－71　　**屈服值对砂的悬浮体的影响(室温)**

物料名称 (浓度均为w%)	布罗克菲粘度/ mPa·s(转速20r/min)	布罗克菲屈服值/ 10^{-5}N·cm^{-2}	砂悬浮体 时　间
0.15%Carbopol 941	2900	500	永久
0.25%Carbopol 934	6350	410	永久
3.0%黄蓍胶(均质)	9740	276	永久
3.0%黄蓍胶(2个月后)	—	144	永久
0.18%Carbopol 934	2420	136	永久
0.10%Carbopol 941	1950	124	永久
0.15%Carbopol 934	1600	90	48h
2.5%刺槐豆胶	22800	80	8h
1.5%聚氧乙烯	2040	40	3h
1.5%羧甲基纤维素钠	5900	36	3h
1.5%愈疮木胶	8040	32	4h
2.5%海藻酸钠	8360	16	2h
3.0%黄蓍胶(低剪切制备)	940	5	2h
2.0%甲基纤维素	3200	0	1.5h

Carbopol树脂的分散体系对持久搅拌或很高剪切性的搅拌很敏感。Carbopol 934和940能承受较大的剪切力。在剪切速度5300r/min时，剪切20min，质量分数为0.5%Carbopol 934的粘度几乎没有变化;在剪切速度10400r/min时Carbopol 934和940的粘度，由开始400Pa·s(粘度计转速20r/min)，经20min后约降至300Pa·s;而同样条件下，Car-

bopol 941的粘度由4.5Pa·s降至0.35Pa·s。经过较长时间(几天或1～2周后)，其溶液的粘度可能会回复，粘度回复的程度和时间与所受切变的过程及体系中其他物质的存在有关。

(4) 溶解的离子对Carbopol增稠体系的影响

Carbopol树脂在水溶液和溶剂体系中可与很多制剂配伍。但可溶性的盐会降低Carbopol树脂的增稠效率(图1－4－22和表1－4－72)。一价离子只降低体系的增稠效率，二价或三价离子不但能使体系变稀薄，而且，当含量足够时，会产生不溶性沉淀物(图1－4－23)。不溶性盐类(如粘土、二氧化钛和碳酸钙等)对Carbopol树脂的体系无破坏作用。盐类对油/水乳液中Carbopol增稠效率影响不那么显著。由于Carbopol树脂是阴离子型的水溶性聚合物，一般，不与阳离子组分配伍。如果阳离子组分是中等到高相对分子质量的，并且，显示出大的位阻现象，它们便不会阻碍Carbopol树脂的增稠效率(如季铵化乙烯吡咯烷酮、阳离子染料和阳离子淀粉等)。某些两性表面活性剂(如烷基胺聚乙二醇醚的硫酸酯)能促进Carbopol树脂与阳离子组分的配伍，一般，可先用NaOH中和，然后，添加阳离子组分。

表 1-4-72　　盐浓度对Carbopol，HEC和CMC粘度的影响

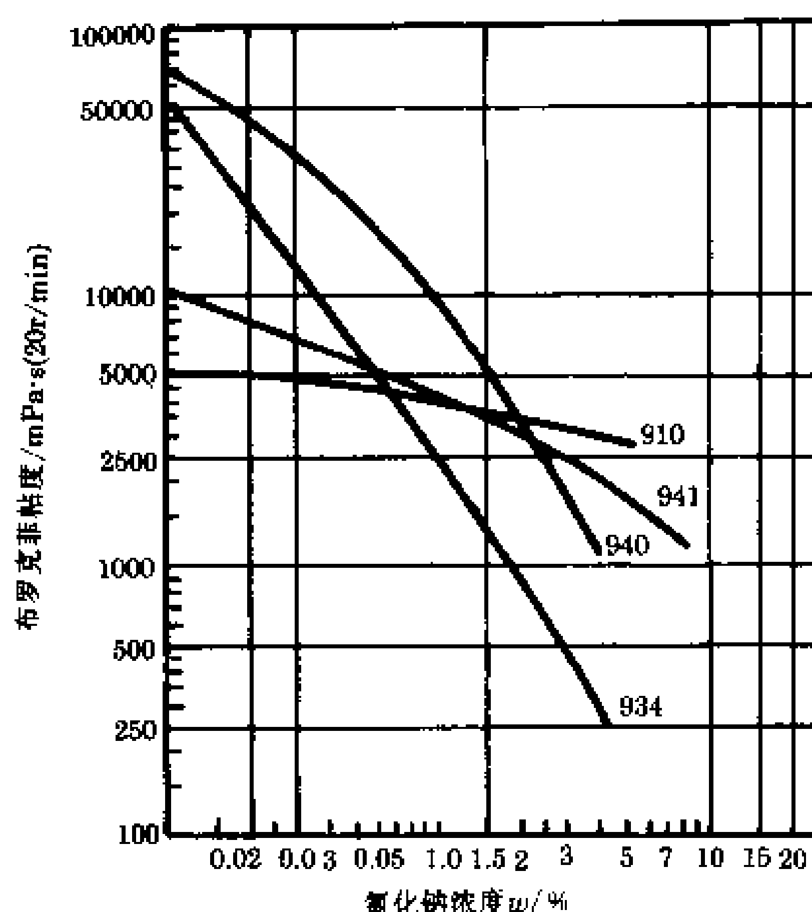
聚合物	浓度(w/%)	粘度/mPa·s(转子转速20r/min)			
		0%NaCl[4]	1%NaCl	2%NaCl	5%NaCl
1.Carbopol 934(NaOH)[1]	0.2	3080	10	—	—
2.Carbopol 941(NaOH)	0.2	4280	52	—	—
3.HEC(Natrosol 250)[2]	1.5	13250	13250	—	—
4.HEC(Natrosol 250)	1.5	66400	26000	23000	16350
Carbopol 934(TEA)	0.2				
5.HEC(Natrosol 250)	1.5	70400	26200	23200	16750
Carbopol 941(TEA)	0.2				
6.CMC－7H[3]	1.5	1630	1630	—	—
7.Carbopol 934(NaOH)	0.5	34200	44		
8.CMC－7H	1.5	15700	8250	7400	4850
Carbopol 934	0.5				

注：①Carbopol树脂水溶液pH7～7.5，用括号内中和剂中和
②HEC：羟乙基纤维素
③CMC：羧甲基纤维素
④NaCl含量均为质量分数

(5) 溶液的老化特性

Carbopol树脂在正常的条件下不水解或氧化，而且，其溶液经反复冻熔循环而不致破坏其粘度。溶液的粘度对温度的敏感性比其他水溶性聚合物低；温度上升，粘度仅稍有降低。Carbopol 934和940树脂在70°C下经长期的老化而不受影响，但Carbopol树脂水溶液的粘度则会造成永久性的损失。

Carbopol树脂不支持细菌和霉菌的生长，但它也不能阻止细菌和霉菌利用正常水体系中存在的营养成分生长。紫外线的照射使透明胶体的粘度降低，并可能引起某些乳剂分层和造成乳油漂浮。调节pH值≥10，它的胶体溶液对紫外线就不敏感，添加小量紫外线吸收剂和络合剂，对体系的稳定作用较有效。



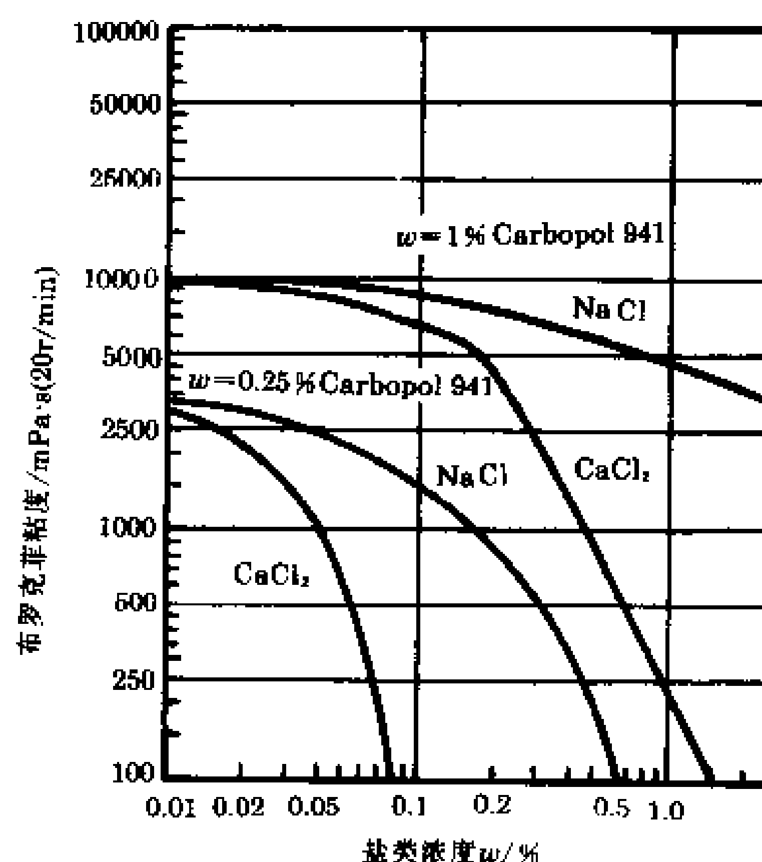


图 1-4-22　氯化钠浓度对Carbopol胶体粘度的影响（w＝1%浓度，中性pH范围）

图 1-4-23　盐类浓度对Carbopol 941水溶液粘度的影响(pH＝7)

用途　Carbopol树脂在各类化妆品中，如护肤、护发和口腔制品中，主要用作高效增稠剂和悬浮剂。它能很有效地稳定O/W乳液，持久地使不溶的或不混溶的组分悬浮，改善制品组织结构和外观，改进其流变性，它特别适用于透明凝胶类产品。由于Carbopol系列中，各种型号性能有差异，其用途也有所不同，使用时可根据不同要求进行选择(表1-4-73)。其一般用量质量分数为0.1%～0.6%，凝胶制品质量分数可达1.0%。在配制Carbopol溶液时应注意防止结块，块状物的表面能与溶剂结合，形成保护层，这将阻止块状物内部迅速润湿。

表 1-4-73　　Carbopol系列树脂的应用选择

要　求	推荐选用Carbopol树脂
1. 润滑性和塑性薄膜	907
2. 永久性悬浮或在低粘度乳化	910,941(981)*
3. 中至高粘度下永久悬浮体	934(2984,5984),940(980)
4. 低至中粘度下永久乳化	941(981)
5. 透明清澈的凝胶	940(980)
6. 高剪切混合	934(2984,5984),940(980)
7. 高离子含量	1342(1382),910,941(981)
8. 局部性药用	全部Carbopol树脂
9. 口服药用	934P
10. 最高的耐热稳定性	934(2984,5984)
11. 阴离子表面活性剂系统	1342(1382)

* 新发展Carbopol 980系列，括号内数字是新发展相应的型号，新系列是90年代新产品，生产过程使用安全的溶剂体系，从毒理学和环保科学方面都有很多优点，功能与以前产品相当，使用更安全。Carbopol 1700系列主要用作香皂防裂添加剂[8]

安全性　Carbopol系列树脂已在制药和化妆品工业使用已近40年，它有卓越的安全性记录数据。它们的一些毒理学性质见表1－4－74。

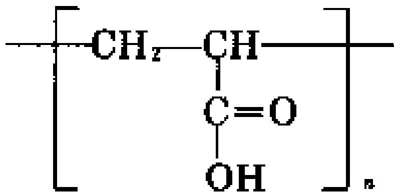
表 1-4-74　Carbopol 系列树脂的毒理学性质

毒理学性质	Carbopol 系列			
	910	940	934和934P	941
急性经口毒性LD_{50}(老鼠)/$g \cdot kg^{-1}$	10.25	0.625	4.6	1
对眼睛刺激(兔)	暂时轻度刺激	没有刺激	暂时轻度刺激	不刺激
对皮肤刺激	轻微刺激(兔)	对人皮肤没有发现明显的刺激，也没有发现过敏反应	人使用，未发现对皮肤的刺激和过敏	敷贴试验(人)证明，不引起皮肤刺激和过敏
对水生生物毒性LD_{50}/$mg \cdot L^{-1}$(蓝鳃太阳鱼，48h)	—	680	1120	

市售商品　见表1－4－70和表1－4－73。国外产品还有Acritamers　934，940，941(RITA)；与Carbopol 907相当的有Acrysol A－1，A－3，A－5，ASE－60，ASE－75，LMW－Series(Rohm & Haas)；Alcogum(Alco)，Alcosperse 404，409(Alco)；Antiprex 461(Allied colloids)；Colloid 117/50，119/50，204，274(Colloids Inc.)。国内产品：CBP－Ⅰ(相当于Carbopol　940)，CBP－Ⅱ(934)，CBP－Ⅲ(941)，CBP－Ⅳ(1342)(北京防化研究院六部)；CBP－1(北京日用化学研究所)。

2. Carbopol 600系列聚丙烯酸水溶性聚合物[79]

结构式



物理和化学性质　Carbopol　600系列是用于肥皂、洗涤剂和碱性清洁剂的水溶性聚合物添加剂。它是一系列有不同相对分子质量和交联度的丙烯酸的聚合物。市售的Carbopol　600系列是白色疏松粉末，略带酸味。颗粒大小2～6μm，堆积密度208kg/m^3，相对密度1.41，灰分质量分数为0.009％(平均值)，玻璃化温度100～105°C，羧酸含量质量分数为56％～68％，酸值700～750，残留丙烯酸单体质量分数<0.2％，残留溶剂为苯，平衡吸湿量(R.H.50％)8％～10％。溶液pH值：3.0～4.0(质量分数为0.2％水溶液)，2.7～3.5(质量分数为0.5％)。2.5～3.0(质量分数为1.0％)。pKa值(酸的电离常数的负对数)6.0±0.5。

未中和的Carbopol 600系列树脂的pH值范围是2.7～4.0，当其溶液被中和后粘度总是会提高，在5～10的pH值范围内，粘度几乎不变；但pH值超过10时，粘度开始下降，但在大多数洗涤剂的pH值范围(pH>10)，它仍能较有效地增稠，有较高的粘度和屈服值。水溶性盐类会降低其溶液的粘度，二价和三价盐类对粘度损失影响更大，甚至会产生沉淀。增

加树脂的浓度，使用缓冲盐对(如等摩尔Na_2CO_3和$NaHCO_3$)和添加络合剂(如EDTA)可降低盐的离子对其溶液粘度的影响。这类树脂可与低含量的次氯酸钠配伍(质量分数约1% 活性物)。高速切变和搅拌会导致粘度的损失。与阳离子组分的配伍性和热稳定性与Carbopol 900系列树脂相近。

Carbopol 600系列树脂的溶液表现出假塑性流体的特性。在切应力作用下溶液流动，但切应力停止以后，很快地回复到原来的状态(即类固态的不流动状态)。它在由瓶中倒出时不会喷溅，在自动洗碟机中易控制用量，在垂直表面使用时不会滑下流失。这类树脂的溶液有较大的屈服值，能使油滴在水乳液中稳定，使固体或部分不溶的组分悬浮。Carbopol 600系列性能的比较见表1-4-75。

表 1-4-75　　Carbopol 600系列性能的比较

性能	Carbopol				
	613	614	615	616	617
稳定乳液作用	好	好	好	好	好
对离子的灵敏度	低	高	低	低	高
增稠作用	大	中等	中等	低	高
悬浮固体能力	好	好	好	差	好
与氯的配伍性	配伍(w=1%)	配伍(w=1%)	差	差	差
垂直表面上的抗滑性	高	中等	中等	低	高

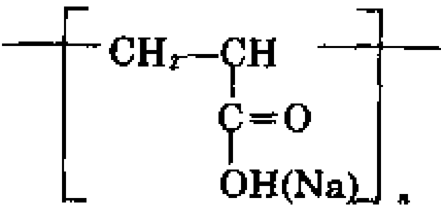
用途　Carbopol 600系列主要的特性是能稳定乳液，对颗粒有悬浮作用和能增稠或控制粘度。主要用于液状、乳状或膏状各类洗涤和清洁用品，如洗手皂液、洗碟液、含(或不含)有磨料的浴室用清洁液、织物清洗液、通用洗涤液、工业和公共机构用的织物或盘碟洗涤液，以及工业设备清洁液等。

安全性　pH3的悬浮液对眼睛有刺激作用。树脂干粉如不慎落入眼内，其刺激性很轻微，可用生理食盐水(质量分数为10%)冲洗。对水生生物的毒性很低。Carbopol 600系列是在苯溶剂体系中聚合的，因此，它含有残留苯。它们在各类洗涤剂和清洁剂中使用是安全的。

市售商品　见表1-4-75。

3. 丙烯酸/丙烯酸钠聚合物(Polyacrylic acid/sodium polyacrylate)[80,81]

结构式



聚合度　10~7000[Good-rite K-700(BF Goodrich)]

物理和化学性质　市售的丙烯酸/丙烯酸钠聚合物(如Good-rite K-700)是中至高相对分子质量的阴离子型的聚电解质。有干粉状的钠盐和不同活性物浓度的水溶液各类

产品。它们是真正的聚电解质，带有负电荷，使它们能吸附在界面上，起着悬浮剂和界限抑制剂的作用，即在抑制界限内，阴离子聚合物与溶液中的阳离子钙反应，由于这种反应干扰了晶化过程，从而，抑制了不溶性钙盐和钡盐在织物等表面上的沉淀。有这种抑制作用的物质称为界限抑制剂，很多聚合物都有这种功能。同时，由于羧基的存在又使它能起着重金属螯合剂的作用。表1－4－76列出Good－rite K－700系列的物理性质。

表 1-4-76　Good－rite系列丙烯酸/丙烯酸钠聚合物的物理性质

商品名 Good－rite系列	外　观	相对分子质量	固体含量 w/%	钠离子含量 w/%	pH值	
					市售商品	w=1% 水溶液
K－702	透明至混浊琥珀色液体	240000	25	—	2.2～3.0	3.0
K－732	透明至混浊琥珀色液体	5100	50	0.5	2.2～3.0	3.0
K－752	透明至混浊琥珀色液体	2100	63	0.8	2.2～3.0	3.0
K－7058	白色至琥珀色稍混浊液体	5800	50	—	2.2～3.0	—
K－7058N	透明琥珀色液体	5800	45	10.5	5.6～6.5	9.0
K－7200N	白色至琥珀色稍混浊液体	20000	40	9.9	7.5～9.0	9.1
K－7600N	白色至琥珀色稍混浊液体	60000	35	8.6	7.5～9.0	10.0
K－7658	白色至琥珀色稍混浊液体	46000	39	—	4.0～5.0	—
K－739	白色可自由流动粉末	5100	—	18.9	—	6.0～9.0
K－759	白色可自由流动粉末	2100	—	17.5	—	6.0～9.0
K－7058D	奶白色可自由流动粉末	5800	—	18.0	—	6.0～9.0

商品名 Good－rite系列	中和百分数/% (质量)	相对密度	粘度η/ mPa·s(25°C)	水分 w/%	堆密密度ρ/ kg·m^{-3}
K－702	—	1.09	400～1200	—	—
K－732	3.4	1.18	250～500	—	—
K－752	4.9	1.23	400～1400	—	—
K－7058	—	1.23	300～700	—	—
K－7058N	90～100	1.30	500～3500	—	—
K－7200N	90～100	1.30	600～1600	—	—
K－7600N	90～100	1.24	1400～3400	—	—
K－7658	—	1.24	800	—	—
K－739	90～100	—	—	8～14	601.6
K－759	90～100	—	—	8～14	611.4
K－7058D	90～100	—	—	8～14	524.8

Good－rite　K－700系列有较好的热稳定性，在pH10.5和250°C时，经历18h出现一些微断链和脱羧作用。在一般洗涤剂制备工艺过程中，如干喷粉、附聚和混合过程等，它

们都很稳定。它们在强碱性的洗涤剂(pH13.0)也很稳定，不会发生水解。

Good－rite系列有很好的分散和悬浮功能，聚合物吸附在污垢粒子的表面，有助于在洗涤时将较大污垢聚集体(50～100μm)分裂成更小的粒子(≤10μm)，这些小粒子在正常洗涤过程中，形成稳定的悬浮物，不会产生污垢的再沉积。Good－rite系列有很好的钙皂分散能力、防止纤维结壳变硬和抗结垢能力。它们对钙和镁离子的络合与三聚磷酸钠相近。

此外，Good－rite系列与洗涤剂中的添加剂和溶剂组分配伍性很好。它们对洗涤剂中的漂白剂(次氯酸钠)和酶的稳定性影响很小。在含有机溶剂的清洁剂中(如污点清除剂和除油洗涤剂)，可与乙醇、正丙醇、异丙醇、异丁醇乙二醇、丁基溶纤剂、甘油和山梨醇等配伍;与丙二醇部分配伍;与正戊醇不配伍。

用途　主要用于肥皂、洗涤剂和碱性清洁剂，用作增稠剂、粘度控制剂、悬浮剂、稳定剂、抗再沉积剂、络合剂，结垢抑制剂和抗凝聚剂等。它是经济附加值高的组分和专用添加剂。

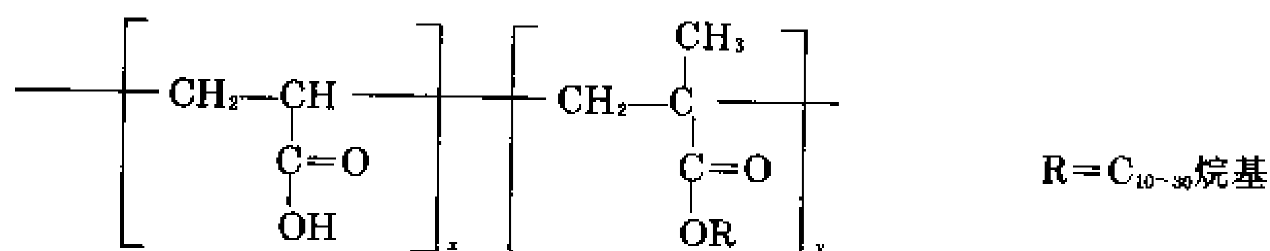
安全性　无毒、对皮肤和眼睛有轻度的刺激。对水生生物毒性低。

市售商品　见表1－4－76。固体粉末:Colloid 2180,2450(Colloids);Soklan CP5 Powder,P40 Powder (BASF AG)。液体产品: Colloid 202,207,208,211,230,233(Colloids); Sokalan CP,PA,PN(BASF AG)。

4. 丙烯酸二元共聚物

(1) 丙烯酸/$C_{10\sim30}$烷基甲基丙烯酸酯共聚物(Acrylic acid/Long chain alkyl methacrylate copolymer,CTFA名Carbomer 1342)[82~85]

结构式



物理和化学性质　Carbomer 1342是改善疏水性的Carbopol树脂。它与Carbopol 940或941的区别是它的分子链上含有疏水基。这样，提高了它的水溶液对离子的容忍度，使它适用于含有离子表面活性剂和溶解盐类的水溶液，以及悬浮液。疏水性的改善赋予Carbopol 1342表面活性，使它可用作O/W乳液的基本乳化剂。市售的Carbomer　1342是白色自由流动的粉末，稍有酸味。含水量质量分数≤2％，堆积密度208kg/m^3，表面张力(质量分数为0.2％溶液)73.0mN/m。各种浓度(以质量分数计)的溶液的粘度(25°C，pH＝7.0,20r/min):3.750～11.250Pa·s(0.2％)，7.250～15.450Pa·s(0.5％)，10.500～26.900Pa·s(1.0％)，5.000～17.000Pa·s(1.0％，NaCl1.0％)。

Carbomer　1342酸的强度比丙烯酸弱，在pH5～7.0范围有缓冲作用。中和剂的种类和pH值对粘度有较大的影响，pH3.5～10范围粘度变化不明显，在pH值7.0附近粘度最高，以后随pH值增加，其溶液粘度明显下降。溶解的盐类对Carbomer 1342水溶液的粘度影响较小，在溶液浓度较低时，粘度会下降;当溶液浓度增大(如w＝2％)，粘度下降很少。络合

剂(如EDTA)的存在对其溶液的粘度影响也较其他Carbopol树脂小。温度对Carbomer 1342水溶液粘度影响较小，随着温度升高其溶液的粘度稍有下降;当温度下降后又回复原有粘度，这是一个可逆过程，也说明它的热稳定性较好。它可与一些非离子和阴离子表面活性剂配伍(如壬基酚聚氧乙烯醚和AES)。高速搅拌和强切变力会使Carbomer 1342降解，粘度下降，特别是已中和的溶液降解得更严重，在制备Carbomer 1342溶液时应特别注意。

Carbomer 1342水溶液是假塑性流体，其塑变值随粘度增加而增大。其次，它的屈服值比给定相同浓度的Carbopol 940高。由于它含有一定比例的疏水基，并以共价键的方式连接在聚合物的主链上，因此，它具有两亲性，能被吸附在油水界面上，表现出较好的表面活性。这正是Carbopol 900系列不具有的特性。

用途　主要用于香波和护肤乳液，作为增稠剂和乳化剂。一般用量(以质量分数计):香波用0.5%～1.5%，乳液用0.05%～0.6%。

安全性　与Carbopol 900系列相近。

市售商品　Carbopol 1342，1382(BFGoodrich)

(2) 丙烯酸盐/$C_{10\sim30}$烷基丙烯酸酯共聚物乳化剂[Acrylates/$C_{10\sim30}$ alkyl acrylate crosspolymer,商品名Pemulen TR－1,TR－2(BF Goodrich)][86]

物理和化学性质　市售的Pemulen TR系列产品是稍带醋酸气味的白色粉末。干燥失重约为2.0%；重金属(Fe,Pb,As)总量为10mg/kg，残留溶剂(环已烷/乙酸乙酯)总量的质量分数为0.8%；Pemulen TR－1为高粘度，TR－2为低粘度产品。它们是由大的亲水部分和小的亲油部分组成的高相对分子质量的聚合物。亲油部分吸附在油－水界面，亲水部分在水相中溶胀，可构成特别稳定的乳液。传统的离子型和非离子型的表面活性剂是通过在乳液的界面形成液晶相而使O/W乳液稳定，一般用量质量分数为3%～7%。为了确保乳液良好的稳定性，必须控制好油相和表面活性剂相的亲水－亲油平衡值。高聚物型乳化剂通常是通过使水相增稠和赋予屈服值来增加O/W乳液的稳定性。

高聚物型乳化剂是通过静电位阻稳定作用使O/W乳液稳定，即使在用量很低(质量分数为0.1%～0.3%)时，也有很优良的稳定作用。由于这类乳化剂不是依赖于形成液晶相而使乳液稳定的，这样，它们就可与任何类型的油相配伍，不必考虑油相HLB值。它们与很多种类型的油相(如硅油、碳氢化合物/蜡和酯类的油等形成O/W乳液，这些乳液在瓶中保存，甚至在50°C高温下也可稳定数年不变质。

在传统的乳液中，由油、水和表面活性剂组成的液晶相来抑制油相在基底(如皮肤)上的沉积。在乳液涂搽在皮肤后1h，用偏光显微镜观察，仍能看到液晶相的存在。由于水相从稳定的液晶结构蒸发慢，这使得乳液在涂搽后由O/W乳液转变成连续油相产生的时间滞后。在水分蒸发后，油层仍然含有较多的表面活性剂，这样，较易使油相重新乳化。

静电位阻稳定的乳液油相的释放是经历诱发释放的机理而实现的。在聚合物型乳化剂中高度溶胀的亲水部分，当与皮肤和头发上的电荷接触时，立即减退溶胀作用，释放出油相，使基底马上被覆盖。

用途　Pemulen TR系列主要用作聚合物型乳化剂，可用于润肤乳液、洗面奶、防水防晒乳液、无醇香水、护发素和洗手液等。特别适用于无醇香水和阳离子护肤乳液，可降

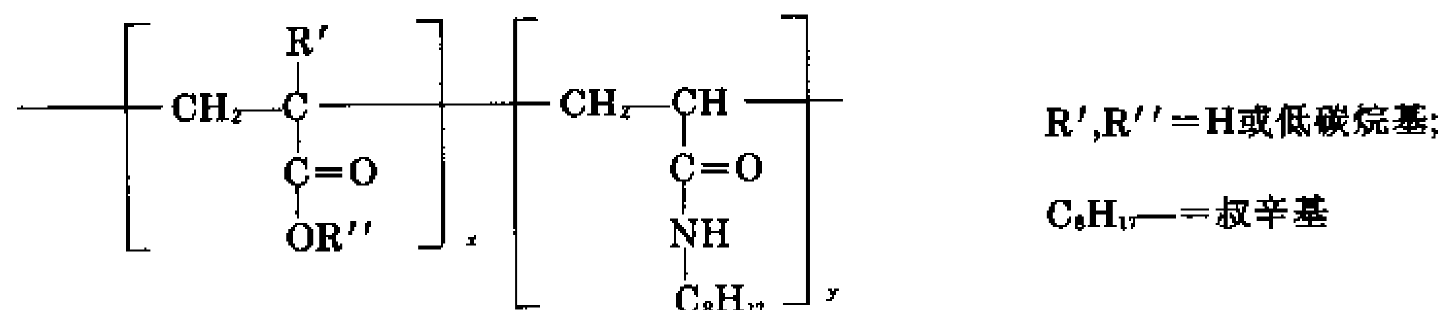
低阳离子表面活性剂的刺激性，改善产品外观和用后感。Pemulen TR－1用于粘度较高的乳液；TR－2用于低粘度乳液，也可用于气雾剂。

安全性　与其他Carbopol树脂相近。

市售商品　Pemulen TR－1，TR－2(GFGoodrich)。

(3) 丙烯酸酯/*t*－辛基丙烯酰胺共聚物(CTFA名Acrylates/*t*－Octylpropenamide copolymer，商品名Dermacryl－79)[87~89]

结构式



物理和化学性质　市售的Dermacryl－79是白色粉末，略带特微气味。产品挥发物含量质量分数为3%，酸值2.4mg/g。溶于乙醇和异丙醇，不溶于水。用TEA，AMP，NH_4OH和KOH中和羧基后，它就变成水溶性或水可分散的产物。其溶解度和可分散性取决于羧基被中和的程度和所选用的中和剂。用长链胺(如硬脂基二甲基胺)中和，可增加它的油溶性和成膜的拒水性。它可与各种阳离子和非离子添加剂配伍(如硬脂酸三乙醇胺、环氧化合物、酯类、硅油、蛋白质和羊毛脂衍生物等)。由于它是阴离子型的聚合物，它与阳离子的配伍性取决于浓度、类型、pH值和电荷密度。

Dermacryl－79所成的膜具有较好的吸留性、防水性、保湿性、抗擦性、留香性和调理作用。它是一种不油腻的润滑剂，成膜后能减少摩擦，改善触感，使干裂皮肤平滑和柔软，有助于恢复其正常状态。它还具有表面活性，使颜料悬浮。它的耐摩和耐洗性质，使颜料能较牢固地粘附在皮肤上。它形成的膜是三维的网格，能保护皮肤上的活性制剂，使它们能渗透、伸延和逐渐释放，从而，透过皮肤表面。

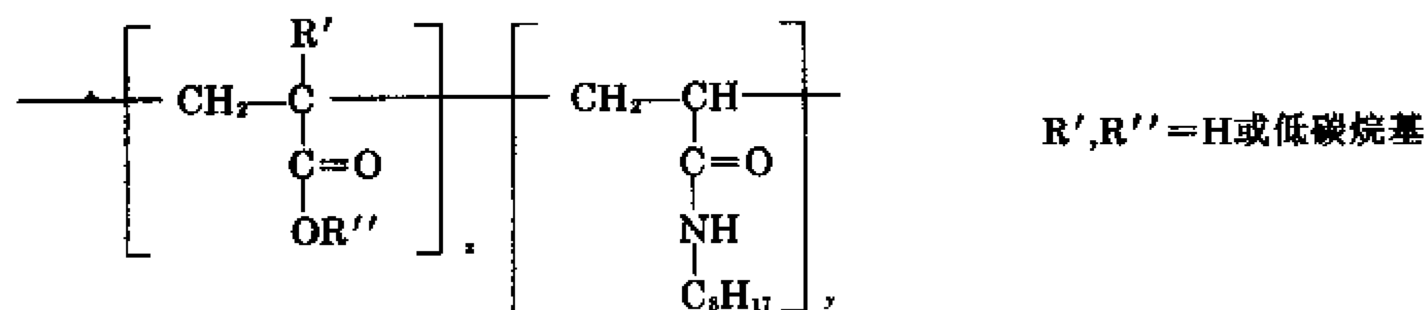
用途　主要用于润肤乳液和膏霜、防晒剂(防水)、防水美容化妆品、眼线液(防污/防水)、皮肤调理剂、睫毛油和唇膏等。

安全性　对皮肤和眼睛没有刺激性，也不会引起皮肤过敏。

市售商品　Dermacryl－79(National starch & Chemical Company)

(4) 丙烯酸酯/辛基丙烯酰胺共聚物[CTFA名Acrylates/Octylacrylamide copolymer，商品名Versatyl－40，42(28－4942)(National starch and Chemical Company)][90]

结构式



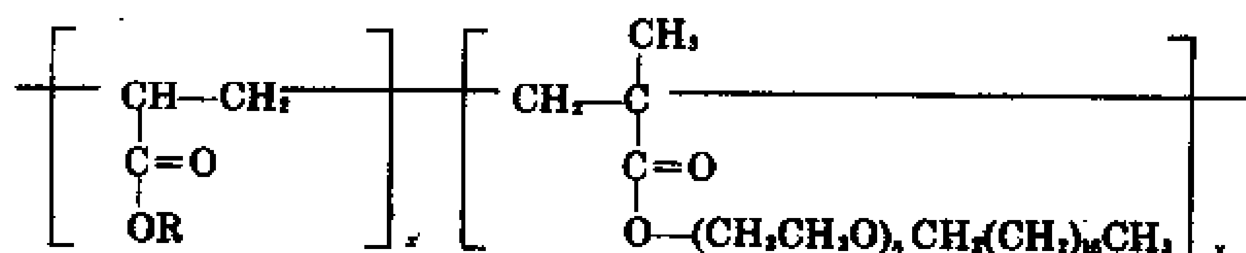
物理和化学性质　市售Versatyl－42是白色细粉，挥发物含量质量分数为3%，堆积密度395kg/m^3，酸值3.2mg/g。它是辛基丙烯酰胺和一种或多种丙烯酸，甲基丙烯酸或它们的简单酯类的共聚物。溶于乙醇和异丙醇，完全用碱中和的产物可溶于水。某些含醇的配方中，加入少量的水对树脂有增溶作用。使用时需要用碱中和，一般中和剂是AMP，NaOH和KOH。用无机中和剂中和后，可加快干燥的速度和产生比AMP中和更硬的膜，一般中和度为80%～90%较适用。在这样情况下，其浓度的质量分数为2%时，它的醇基气雾剂制品可接受质量分数约为60%的碳氢化合物推进剂。用长链的胺中和时，可增加其塑性(内增塑性)、光泽和亲油性，也可增加其对碳氢化合物推进剂的容忍度和可清洗性。

Versatyl－42可与各种添加剂配伍，如酯类的增塑剂、环氧化合物、硅油、各种蛋白质和羊毛脂衍生物。它能与碳氢化合物很好的配伍，其容忍度取决于中和剂的类别、树脂含量和所选用的溶剂。含碳氢化合物多达60%的气雾剂也可使用Versatyl－42。它与二甲醚配伍性也很好。

用途　主要用作头发定型剂，气雾剂和唧泵式的发胶均可应用，也可用于摩丝和定型乳液等产品。

(5) 丙烯酸酯/聚氧乙烯硬脂醇醚甲基丙烯酸酯［Acrylates/Steareth－20 methacrylate copolymer,商品名Acrysol ICS－1(Rohm & Haas Co)］

结构式



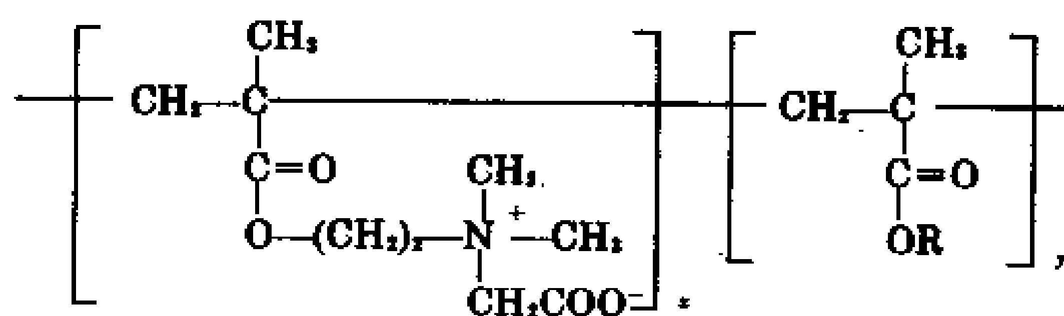
R＝烷基；n平均值20

物理和化学性质　市售的Acrysol　ICS－1是水乳液，活性物含量的质量分数为30%。由于分子链上含有乙氧基和烷基，其水溶性和增稠性都很好，也具有表面活性，可直接用于水剂的配方，制得透明产品。一般在pH＞7.0的范围使用。

用途　主要用作增稠剂，用于各类化妆品和家用清洁剂。一般用量(以质量分数计)：香波1.5%，护手霜1.0%，凝胶制品3.5%。

(6) 甲基丙烯酰基乙基甜菜碱/甲基丙烯酸酯共聚物［Methacryloyl ethyl betaine/Methacrylates copolymer,商品名Amersette (Amerchol Corp)］

结构式



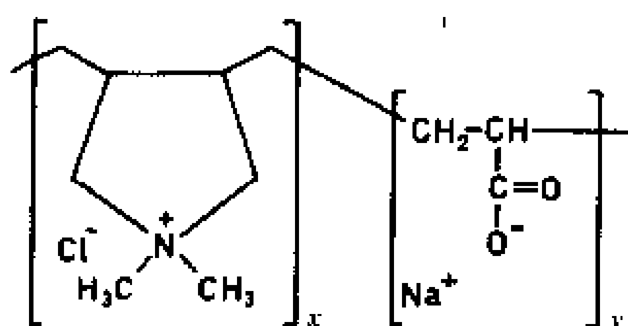
R＝C_1～C_{18}烷基

物理和化学性质　市售的Amersette是含活性物质量分数为50％的乙醇溶液。它是甜菜碱型的甲基丙烯酸酯。由于它是在苯中聚合，故产品中含有残留苯。溶于水、乙醇、异丙醇和水－醇体系。在酸性和碱性pH范围，均可与通用的气雾剂的推进剂和大多数添加剂配伍。产品不会被细菌沾污，有抑菌作用。

用途　主要用作发类产品的定型树脂，有定型、调理和抗静的作用，一般用量质量分数为1.5％(干基)。

(7) 丙烯酸／二甲基二丙烯基氯化铵的共聚物［Acrylic acicl/Dimethyldiallyammonium chloride,DTFA名Polyquaternium－22,商品名Merquat 280(Calgon Co.)］[92]

结构式



物理和化学性质　市售Merquat 280是透明至稍混浊的淡黄色粘液，略带醛气味。含固量质量分数为39％～41％的水溶液，内含质量分数为0.1％和0.02％对羟基苯甲酸甲酯和丙酯作为防腐剂。粘度(25℃，4号转子，60r/min)3500～12000mPa·s，pH值4.25～5.25，相对密度(25℃)1.051～1.065。它是对角蛋白有很高亲合作用的聚合物。它有抗静性的性质和很好的调理性。

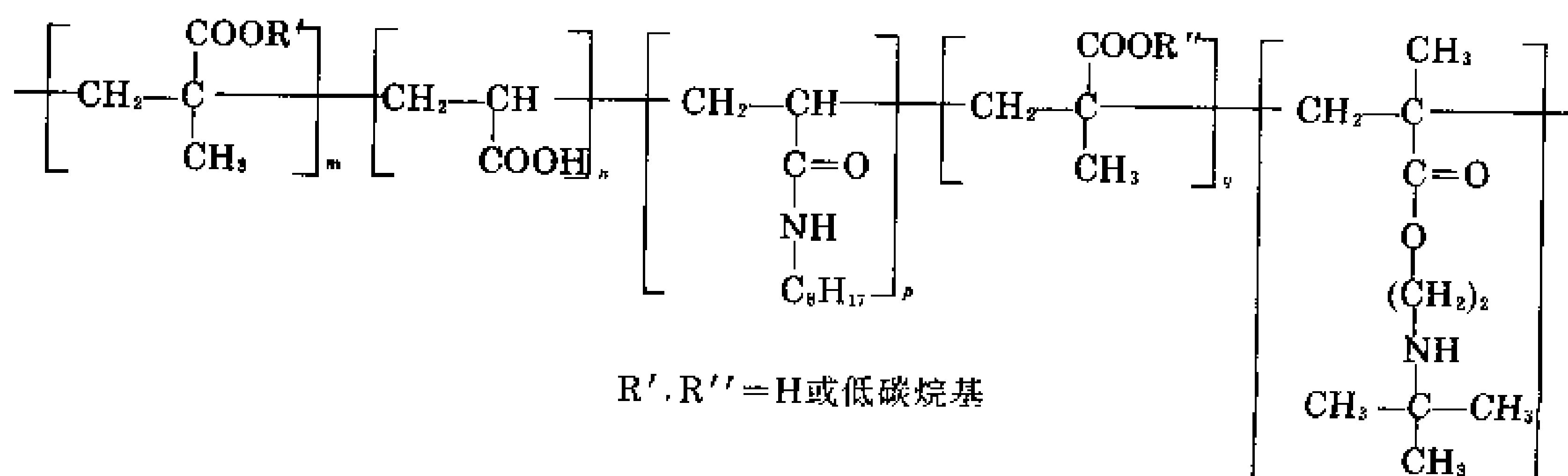
用途　用于香波、护发素、润丝、头发漂白剂、染发剂和喷发胶，作为调理剂和抗静电剂。它使头发润滑，不缠绕、易于湿梳，洗后柔软并带有丝光。在护肤品中，它能赋予产品润滑、柔软和耐擦性。它也用作泡沫浴的增稠剂，能增泡、改善泡沫稳定性和用后感。

安全性　急性经口毒性(鼠)LD_{50}5.0g/kg，一次性皮肤刺激(兔)指数1.21/8.0，一次眼睛刺激指数(兔)0/110，属不会引起急性(一次)皮肤和眼睛刺激的物质。

5. 丙烯酸酯的三元共聚物

(1) 辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/叔丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯共聚物［Octylacrylamide/Acrylates/Butylaminoethyl methacrylate copolymer,商品名Amphomer 4910 (28－4910),LV－71(28－2971)(National starch and Chemical Company)］[93]

结构式



物理和化学性质　市售的Amphomer是可自由流动白色的细粉。特性粘度(25°C，乙醇溶液)0.40，含挥发物质量分数为3.0%，堆积密度359kg/m³，酸性2.05ml/g，玻璃化温度T_g 120°C。溶于乙醇和异丙醇。市售产品不溶于水，但用强碱(如AMP,NH_4OH,KOH和NaOH等)完全中和后，可溶于水。部分中和时可溶于水－醇体系。当用有机胺、氨基醇类作中和剂时，还有增塑作用，软化程度取决于中和剂的相对分子质量、结构和中和度。无机中和剂，如KOH软化作用不大，它可加速乙醇从所成薄膜释放出来。使用无机碱的中和度可小于用氨基醇类的中和度。用无机碱中和会使其固有的挺硬性质更突出。Amphomer是很硬的树脂。在大多数情况下，为增加头发的光泽和改善梳理性，一般添加树脂含量的质量分数为5%～10%月桂基酰胺(DEA)和等量硅酮。

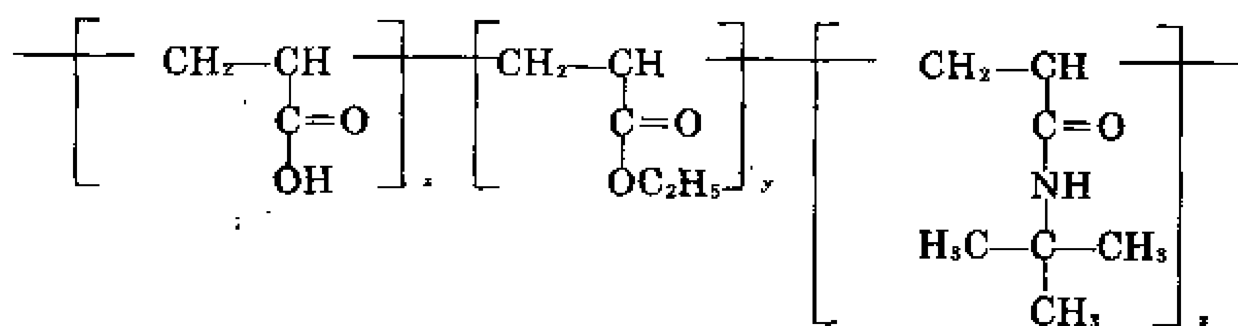
Amphomer能与烃类和二甲醚推进剂良好地配伍。它的乙醇溶液可与二氧化碳推进剂配伍。

Amphomer在高湿度条件下，比市售的其他树脂有较好的头发定型作用。Amphomer的分子链含有羧基和阳离子基团，它实际上是两性的丙烯酸类固发的聚合物，它具有优良的卷曲保持性能、溶解度和头发粘着性。它也可在较少固体含量下使用，具有柔软、自然的保持卷曲的功能。当它的羧基中和活化后，就具有强的阴离子特性。在薄膜干燥过程中，活化的阴离子部位会重排，以离子键合的形式与同一分子链或邻近分子链上的阳离子部位缔合，形成三维的网格，象很大相对分子质量的高聚物，这样，赋予了它很多特性。

用途　主要用于气雾型和唧泵型喷发胶、喷雾啫喱，定型乳液和摩丝，用作固发树脂。Amphomer LV－71的水、醇和水－醇体系溶液粘度较低，在含水和高固体含量，以及低有机化合物(VOC)的喷发剂中使用，喷雾时形成细微均匀的喷雾。一般中和度为90%。在醇基发胶中其用量质量分数为1%～8%。

(2) 丙烯酸/丙烯酸乙酯/N－叔丁基丙烯酰胺共聚物[Acrylic acid/Ethyl acrylate/$N-t-$Butyl acrylamide，商品名Ultrahold Strong,Ultrahold 8(BASF)][94]

结构式



物理和化学性质　市售Ultrahold Strong是白色松散细颗粒、略带特征气味。含水量<2%(质量分数)酸值70～85，残留单体质量分数<0.1%，K值35～45。它是一种阴离子型聚合物。溶于乙醇和异丙醇，100%中和的产物可溶于水，形成透明或半透明的溶液。它经100%中和后，其质量分数为3%的溶液能形成一层硬质，但容易清洗的膜层。经AMP100%中和，在20°C、$R.H.$75%时，7天的平衡吸水率为11%～12%，适用于在干燥或潮湿的气候下使用。在较广的浓度范围内，它可与市售的推进剂配伍，如丙烷/丁烷、异丁烷、二甲醚及其混合物。若以二甲醚作为推进剂，应加入戊烷以减低蒸气压。在质量

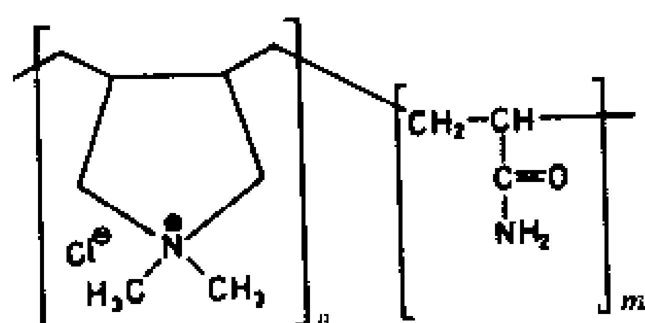
分数为3.0%浓度的无水乙醇溶液中，以质量分数为0.35%AMP中和后，可与质量分数为50%～55%丙烷/丁烷混溶，其浊点低于－15°C。

用途　主要用于头发定型制品，如发胶和摩丝，用作成膜剂，其特点是能明显地拥有较高的成膜硬度和耐潮气的性能。Ultrahold Strong和Ultrahold 8的区别是两者聚合物中和x、y、z值不同，前者成膜的硬度大和与水的可混性高，其他特性相近。

6. 丙烯酰胺二元共聚物

(1) 丙烯酰胺/二甲基二丙烯基氯化铵共聚物[Acrylamide /Dimethyl diallyl ammonium chloride copolymer,CTFA名Polyquaterium 7,商品名Merquat 550)]

结构式



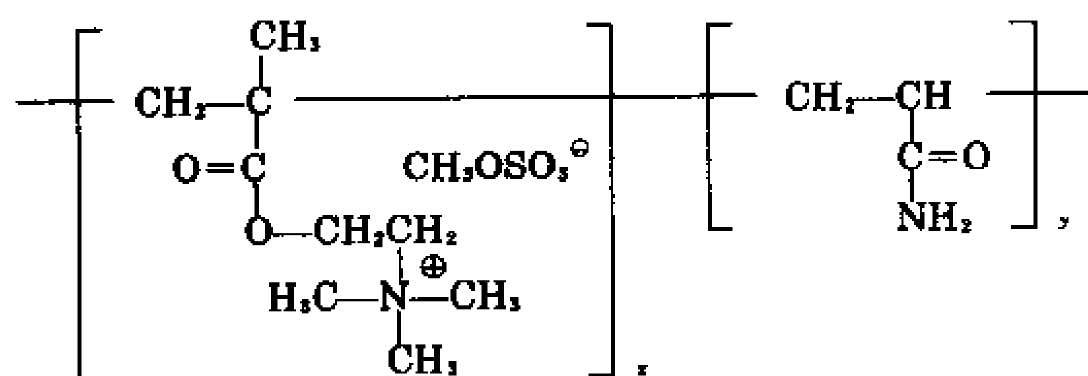
物理和化学性质　市售Merquat 550是透明粘液。活性物含量质量分数为8%～9%。可以任何比例溶于水，可溶于丙二醇，有限地溶于乙醇。它是阳离子聚合物，可与AES配伍。

用途　主要用于各类护发和护肤制品，用作调理剂、润湿剂和抗静电剂。一般用量(按固体聚合物质量分数计)：香波、护发素和润丝0.5%，头发定型啫喱和乳液1%～2%，护肤品0.5%。

市售商品　Merquat 550,S(Calgon);Jordaquat 41(PPG－Mazer)。

(2) 丙烯酰胺/β－甲基丙烯酰氧乙基三甲基铵硫酸甲酯共聚物[Acrylamide/beta－Methacrylyloxyethyl trimethyl ammonium methosulfate copolymer,CTFA名Polyquaterium－5,商品名Reten 210,220(Hercules)]

结构式



物理和化学性质　市售Reten 210是白色的细粉，挥发物含量质量分数<15%，堆积密度672kg/m³，粘度(25°C，质量分数为1%水溶液)700～750mPa·s，pH值(质量分数为1%水溶液，25°C)5。可溶于冷水和温水。它是阳离子型水溶性聚合物。

用途　主要用于各类护发和护肤制品，用作调理剂、增稠剂、抗静电剂、成膜剂和悬浮剂。

安全性　急性经口毒性很低，不会引起急性皮肤刺激和过敏。美国FDA已批准使用

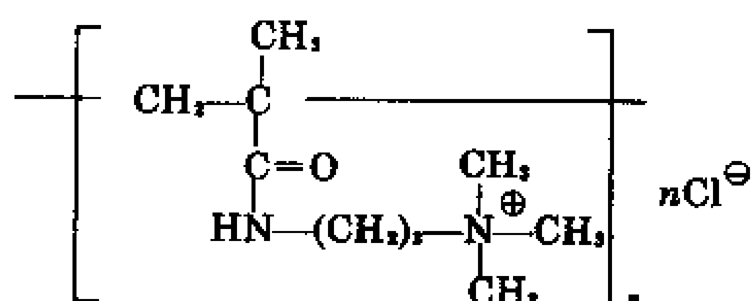
于化妆品和与食品接触的包装涂层。

市售商品　粉末: Reten　210,220(Hercules)。质量分数为30%溶液: Catamer Q(Richardson);Emcol(Witco)。

八、聚季铵盐类水溶性聚合物

1. 聚甲基丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵[Polymethacrylamidopropyl　trimonium chloride,商品名Hi－Care 200(Alcolac Inc.)]

结构式



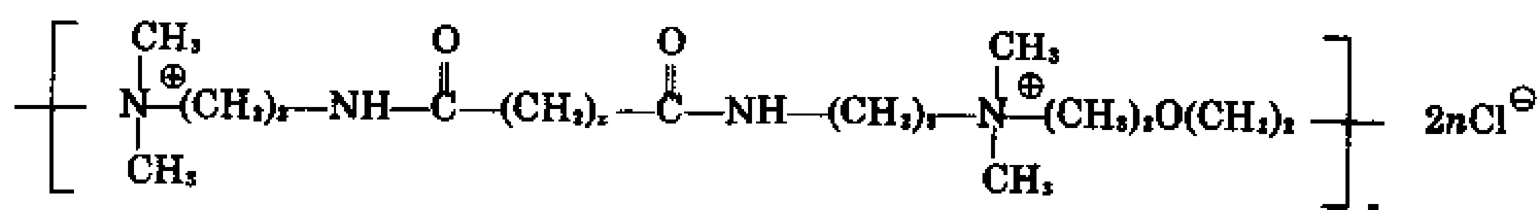
物理和化学性质　市售Hi－Care 200是含固体质量分数为33%的水溶液。它完全溶于水和水－醇体系。可直接溶于水使用,也很容易乳化。它对皮肤有较好的亲和性,赋予皮肤清爽和柔软的用后感。一般使用中等相对分子质量的产品较适宜。

用途　主要用作调理剂和抗静电剂。一般用量(以质量分数计):收缩水和电剃须前用乳液0.8%,膏霜和防晒剂1.0%,摩丝1.0%。

安全性　动物试验证明它实际上是无毒的。与其他季铵盐相似,对皮肤有轻微的刺激,但在化妆品使用浓度下是安全的。

2. 聚季铵－17和聚季铵－18[Polyquaternium－17 and Polyquaterium－18,商品名Mirapol AD－1和Mirapol AZ－1(Miranol Inc.)]

结构式



$x=4$: Polyquaterium－17,Mirapol AD－1;

$x=7$: Polyquaterium－18,Mirapol AZ－1

物理和化学性质　市售聚季铵－17和18是活性物质量分数为62%的浓水溶液。完全溶于水和低碳醇。它们是阳离子水溶性聚合物。有很好的抗静电作用。与阴离子表面活性剂配伍,可制得透明的溶液。与绿土(Smectite)混合,可制得稳定的悬浮液。

用途　主要用作调理剂和增稠剂。一般用量(以质量分数计):调理香波1.0%～2.5%;洗体皂1.0%～2.5%,膏霜和乳液1.0%～2.0%,含绿土时用2%～5%。

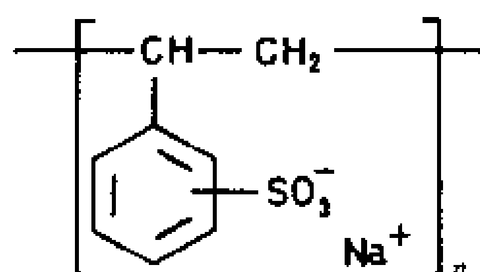
九、聚二甲基硅氧烷类水溶性聚合物

见第二篇第一章。

十、其他有机合成水溶性聚合物

1. 聚苯乙烯磺酸钠[Sodium pclystyrene sulforate,商品名Flexan 130(National starch aud Chemical Corp.)]

结构式

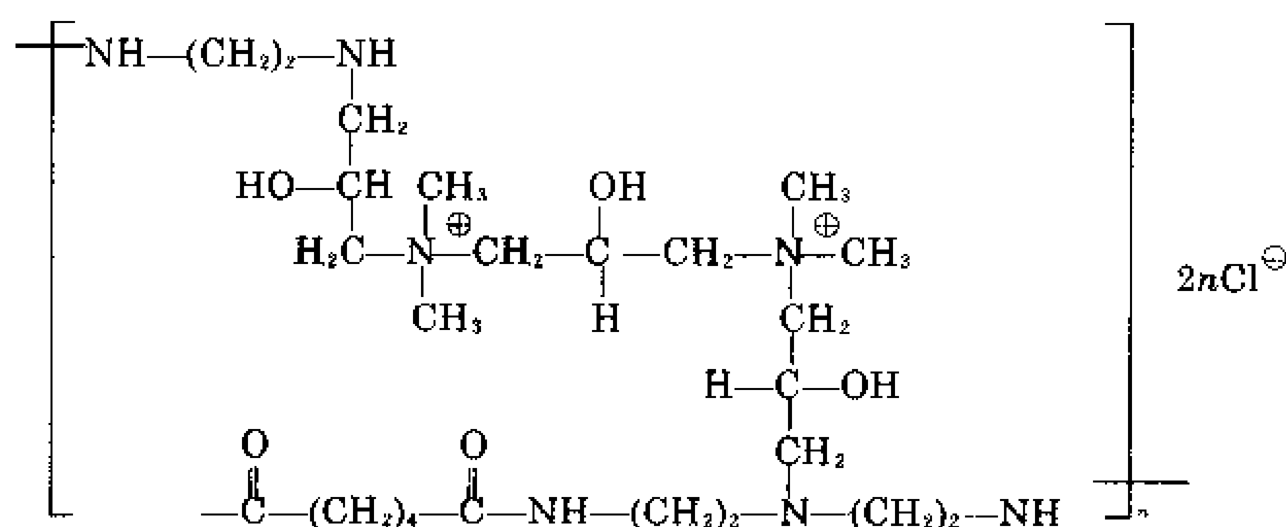


物理和化学性质　市售Flexan 130 是活性物质量分数为30％的水溶液。pH值6，粘度100mPa·s。它是高相对分子质量苯乙烯磺酸盐。它是有高度离子性的聚合物，有优良的导电性和抗摩擦生电的作用，有助于防止头发的缠绕，使头发蓬松，易于梳理。它可溶于水、甘油和低碳醇，乙醇是它的水溶液较好的稀释剂。它能形成挺硬的薄膜，粘着性强，可溶于水，耐潮气作用。其薄膜有很好肤感，不粘，不油腻，不会引起积聚。

用途　主要用作发类制品的定型树脂和调理剂，如摩丝、护发素和定型乳液等，其用量质量分数为1％～3％。

2. 己二酸/二甲基氨基羟丙基二乙烯三胺共聚物[Adipic acid/Dimethylaminohydrooxypropl diethenetriamine copolymer,商品名Cartaretin F－4,F－23(Sancloz Chemical Corp.)]

结构式



物理和化学性质　市售的Cartaretin F－4是活性物质量分数为30％的水溶液(Cartaretin F－23质量分数为23％)。可溶于水和乙醇，在较宽的pH范围内可与大多数阴离子、非离子和阳离子表面活性剂配伍。

用途　主要用作发类制品的调理剂和增稠剂。其特点是可与较强阴离子性的表面活性剂配伍。用于头发时，可使头发光滑，湿梳性能好，不油腻，有较好的卷曲保持效果，最小程度的静电缠结。一般用量(以质量分数计)：香波1％～3％，护发素3％～10％，发胶、定型嗜喱和定型乳液3％～20％。

第五节　无机水溶性聚合物

无机水溶性聚合物主要包括一些在水或水－油体系中可分散形成胶体或凝胶的天然或合成的复合硅酸盐。最常见的有硅酸铝镁(Veegum)和硅酸镁钠(Laponite)。此外，还有膨润土和季铵－膨润土、锂蒙脱土和季铵－锂蒙脱土。它们有很好的悬浮功能，特别的流变性质，良好的温度稳定性，很大的比表面，对电解质的容忍度也较高。这些特性在许多方面优于其他类型的水溶性聚合物。此外，这类硅酸盐原料丰富，生产成本也较低。从功能和成本上看，它们都是很有发展前景的产品。

1. 硅酸镁钠[Sodium magnesium silicate，商品名Laponite RD.RDS,B,S,D,DF,XLG,XLS(Laporte Industries Ltd.)][95,107]

物理和化学性质　市售的Laponite系列是由纯化合物合成的层状结构的硅酸镁钠，合成时掺入聚磷酸盐胶化剂。它们在水中水合和溶胀形成无色透明、低粘度的胶体悬浮液(即溶胶)，当添加小量电解质时，它们的溶液便很快地形成高触变性的凝胶。表1－4－77列出Laponite S和XLS的典型性质和化学组成。

Laponite是层状结构的硅酸盐，其结构和组成与天然粘土矿水辉石相近。其结构如图1－4－24所示。如果在结构中阳离子只是硅和镁(如滑石)，每层都是电中性。然而，一部分的镁离子被锂离子取代，一些晶格位置就会空置，这些结构层带有负电荷，可交换的钠离子会定位在片晶之间的格子外，以平衡其所带的电荷，使整个晶体呈电中性。这些片晶

表 1-4-77　　Laponite S和XLS的典型性质和化学组成

		Laponite S		Laponit XLS			
典型性质	外观	可自由流动白色粉末		可自由流动白色粉末			
	堆积密度/$kg \cdot m^{-3}$	950		1000			
	比表面(BET)/$m^2 \cdot g^{-1}$	310		330			
	pH值(w=2%悬浮液)	9.9		9.7			
化学组成w/%		Sio_2	51.0	SiO_2	54.5	Pb	<3mg/kg
		MgO	25.0	MgO	26.0	As	<1mg/kg
		Li_2O	1.3	Li_2O	0.8	Sb	<2mg/kg
		Na_2O	6.0	Na_2O	5.6	Cd	<2mg/kg
		F	5.0	P_2O_5	4.1	Ba	<4mg/kg
		P_2O_5	3.3	灼烧失重	7.0	Hg	<2mg/kg
		灼烧失重	7.0				
质量规格	溶胶稳定性	7天后仍为流体		24h后仍为流体			
	颗粒度筛分	>250μm颗粒<2%		>250μm的颗粒<2%			
	可游离的水分w/%	<10		<10			
				Pb含量<5mg/kg，As含量<1mg/kg			

约有1nm厚，它们是靠范德华力使之保持在一起，形成聚集体的。当Laponite在水中分散时，钠离子从晶片往外扩散，随着水合作用的进行，它发生溶胀，到最后片晶完全分离。其结果形成阴离子Laponite片晶和钠离子的透明胶体悬浮液。在这样情况下，片晶带有表面负电荷，它的边角由于出现晶格断裂面，而带有小量的正电荷。在稀溶液中，其表面的负电荷比边角的正电荷大，粒子之间发生相互排斥，故不会发生增稠作用，这种悬浮体可看作是溶胶。随着电解质的加入和浓度的增加，溶液中离子浓度的增加，片晶表面电荷减少。这时，主要的相互作用由片晶间的排斥力变为片晶表面的负电荷与边角正电荷之间的吸引力。平行的片晶相互垂直地交联在一起，形成所谓“纸盒式间格”的结构，引起溶胀产生胶凝作用。这种结构对溶胶的稳定性和流变性都有很大的影响(见图1－4－25)。由于这些较弱的离子键的结合，它的结构较容易被破坏或重构，这就使得溶胶在受到剪切时粘度较低，有较高的触变性和屈服值。如果电解质含量继续增加，片晶的表面负电荷会被中和，片晶会结粘在一起，结构被破坏，透明度消失，发生絮凝。

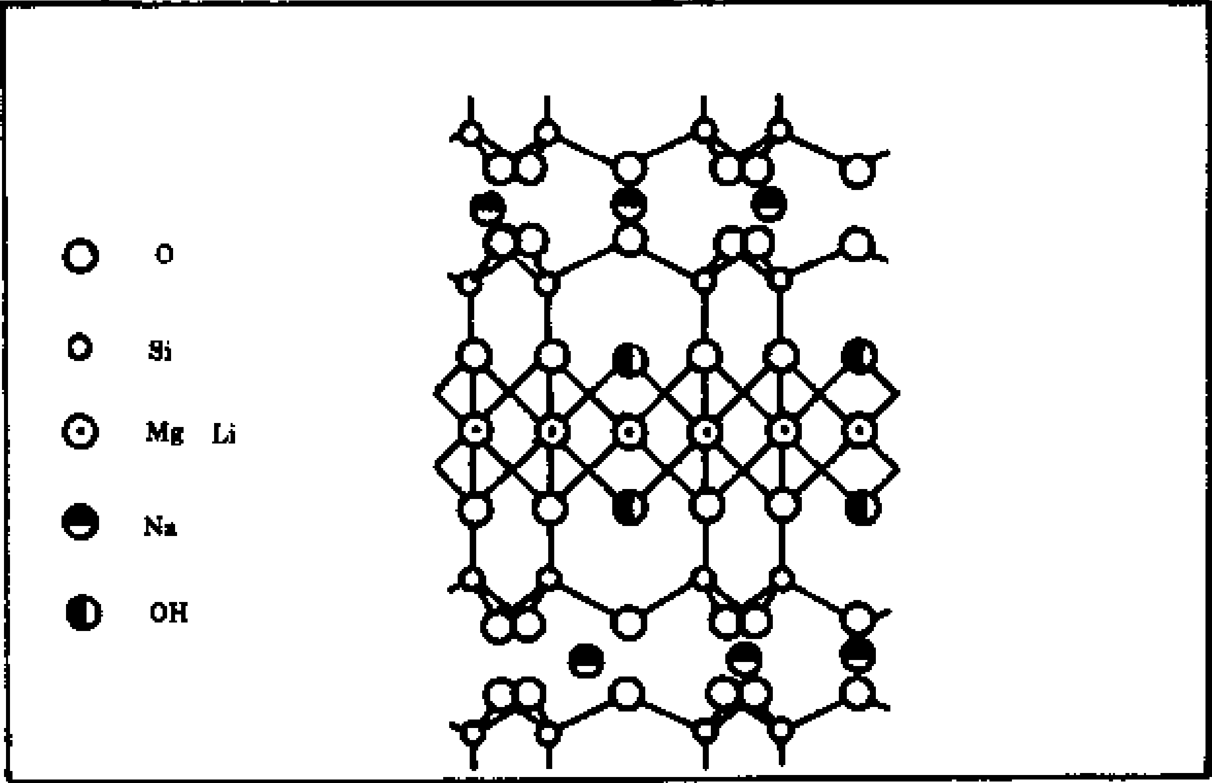


图 1－4－24 Laponite的层型结构

低浓度的Laponite就可形成较高强度的凝胶，这样既可降低成本，又可获得最佳的悬浮功效。所形成的凝胶具有较高的触变性，这些凝胶容易切变变稀，容易用泵输送，也能较快地回复原有的粘度，长期贮存性质不会变化，有较长的货架寿命。Laponite系列有很高的比表面，使得它具有很好的吸附特性。它的溶胶对温度稳定好，有较高电解质容忍度，它能形成具有粘结性的抗静电的平滑薄膜。由于它是由纯的化合物合成的，因此，它纯度高、粒子小，形成溶胶清澈透明。它也能增稠许多极性有机溶剂的水溶液，其特殊流变性质有利于乳液的稳定作用。此外，作为无机胶体，也不会生物降解，也不支持细菌滋长。

用途　主要用于牙膏、香波、护发素、膏霜、乳液、止汗剂和药物，用作增稠剂、悬浮剂和流变性改进剂。Laponite特别适用于有粉体的制剂，如去头屑香波、液体美容化妆品、牙膏和面膜等。Laponite有不同的型号，它们的差别见表1－4－78。一般用量(以质量分数计)：高固体含量的配方为0.1%～0.3%，低固体含量的配方为0.5%～2.0%。

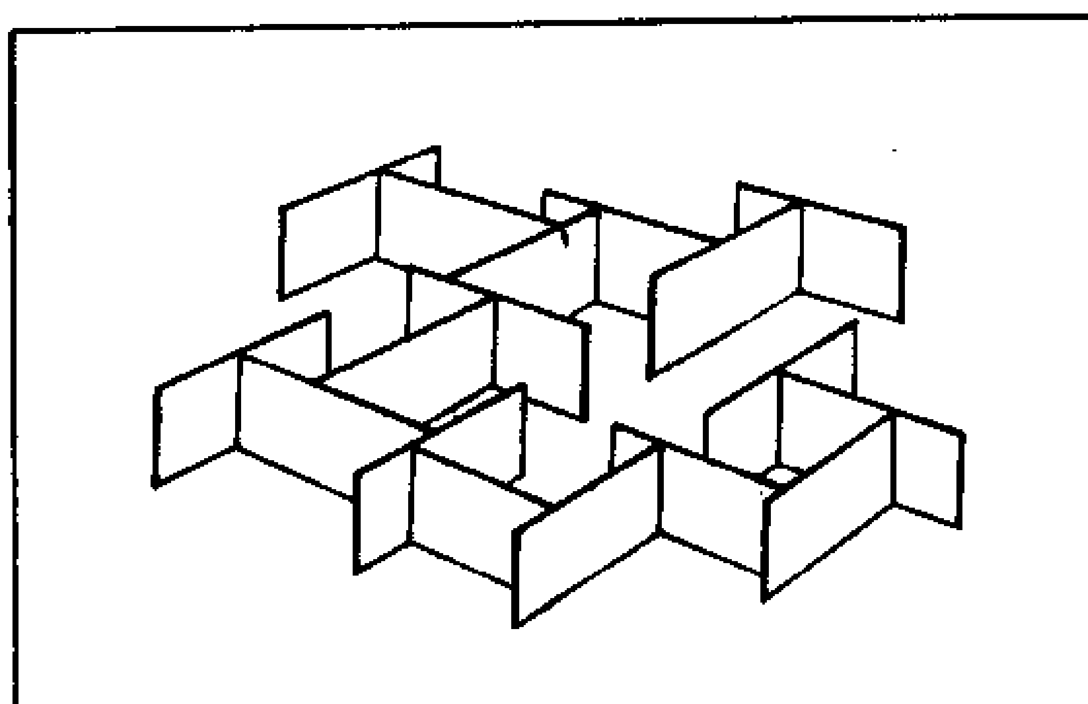


图 1-4-25 Laponite溶胶的"纸盒式间格"结构示意图

表 1-4-78 Laponite系列特性和应用

商品名	特性和应用
Laponite RD	标准的Laponite，能很快地悬浮分散，形成透明溶胶或凝胶，不含氟
Laponite RDS	Laponite RD的溶胶级产品，对电解质的容忍度提高了，配制溶胶的浓度质量分数可达10%
Laponite B	一级等级的Laponite，含有结构氟，增稠效率比Laponite RD低
Laponite S	Laponite B的溶胶级产品，溶胶浓度质量分数可达15%
Laponite D	快速分散级，适用于牙膏
Laponite DF	快速分散级，适用于牙膏，防止氟化物的吸附，有稳定作用
Laponite XLG	化妆品/药品级，低重金属含量，快速分散，高透明度
Laponite XLS	Laponite XLG的溶胶级，提高了对电解质的容忍度，溶胶高最浓度质量分数可达10%

安全性 ADI值不作专门规定(FAO/WHO,1984)。GRAS(FDA, § 182.2437,1985)。硅酸镁钠是惰性的物质，不会引起皮肤和眼睛的刺激和过敏。

2. 硅酸铝镁[Magnesium aluminum silicate,商品名Veegum HV,K,F,WG,HS (R.T.Vanderbilt)][96~100]

物理和化学性质 市售的硅酸铝镁Veegum 是白色片状物，无臭无味。吸湿量<8%，相对密度(25℃)2.6，粘度(25℃，质量分数为5%悬浮液)250±25%mPa·s，pH值(质量分数为5%悬浮液)约9，不同型号其物理性质略有不同。它们是由蒙脱土矿精制得到的层型硅酸盐，质量和性质均一。它不溶于水，在水中形成胶体分散溶液。它的流变性质，分散和胶凝的历程与上述Laponite列系相近，具有层型硅酸盐的特性。它有较高的触变性和塑变值，其溶胶也会形成"纸盒式间格"的结构，能有效地使乳液悬浮和稳定。它可与大多数化妆品原料配伍，与其他的水溶性聚合物配伍(如羧甲基纤维素、汉生胶、瓜尔豆胶和

非离子纤维素)。对电解质的容忍度也较高，其溶胶稳定的pH范围3.5～11。它能赋予最终产物以平滑、不粘、不油腻和良好外观，增加其分散性。

90年代中期的新产品Veegum Ultra，与一般Veegum产物不同，具有一些新的特性。使用慢的搅拌混合器10～15分钟就能完全水合，温度变化对水合影响不大，不须热水即可有效地水合。它的水分散液在pH4.2～5.2范围稳定。用Veegum Ultra制得的产品比较白和光亮。

用途　主要用作悬浮剂、乳液稳定剂和粘度的调节剂，在于各类护肤和护发制品，防晒制品、止汗剂，剃须用制品、液体皂、牙膏和液体牙膏。特别适用于去头屑香波和含固体粉末的制剂Veegum系列有各种型号，其性质和用途稍有差别(表1－4－79)。

表 1－4－79　　Veegum系列产品

商品名	说明
Veegum HV	在低浓度时有高的粘度，良好的乳化和悬浮作用，主要用于化妆品和医药
Veegum K	在低粘度情况下有较好的悬浮作用，对电解质稳定性高，主要用于酸性医药悬浮制剂
Veegum F	微粉级，主要用于细粉干粘结剂(如药片)，也用于油膏和浆状物
Veegum WG	有片状和微粉之间的粒子大小，要求低酸度，用于医药片剂、油膏和浆状物
Veegum HS	有最大的电解质稳定性
Veegum S－728	很白片状物，电解稳定性好，陈化时粘度稳定
Veegum T	工业级产品
Veegum,Neutral	天然Veegum，要求中性和低酸性用药品悬浮剂
Veegum Ultra	新产品，详见正文叙述

安全性　ADI无限制性规定(FAO/WHO，1973)，GRAS(FDA，§186.1256,1985)。Veegum是惰性物质，不会引起皮肤刺激和过敏，也不会刺激眼睛。它已在化妆品中长期使用。

参考文献

〔1〕Davidson,R.L.(ed):Handbook of Water－Soluble Gums and Resins,McGRAW－HILL BOOK COMPANY,New York.1980

〔2〕Lochhead,R.Y.:Encyclopedia of Polymers and Thickeners for Cosmetics,Cometics & Toiletries,Vol.108,No.5,95～135,1993

〔3〕Encyclopedia of Polymers and Thickeners for cosmetics, Cosmetics & Toiletries,Vol.103,No.12,99～129,(1988)

〔4〕Macgregor,E.A.and Greenwood,C.T.: Polymers in Nature,Jchn Wiley & Sons,Chichester·New York,1980

〔5〕严瑞瑄等编:《水溶性聚合物》，第1版，北京，化学工业出版社.

〔6〕Lochhead,R.Y.:Water Soluble Polymers－Solution Adsorption and Interaction Charac-

teristics,Cosmetics & Toiletries,Vol.107,No.9,131～155(1992)
〔7〕 Lochhead,R.Y.:The History of Polymers in Mair Care(1940－Present), Cosmetis & Toiletries,Vol.103,No.12,23～61(1988)
〔8〕 Gans,E.H.:Polymer Developments of Cosmetic Interest,Cosmetics & Toiletries,Vol.103,No.12,94～98(1988)
〔9〕 Meer,G.:Natural Gum Polymers As Ingredients in Cosmetics,Cosmetic & Toiletries,Vol.99,61～64(1984)
〔10〕 Idson,B.:Polymers in Skin Cosmetics, Cosmetics & Toiletries,Vol.103, No.12,63～68(1988)
〔11〕 Pader,M.:Binder and Thickeners For Toothpaste,Cosmetics & Toiletries,Vol.103,No.12, 84～93(1988)
〔12〕 Vogel,FG.M.:New Hair Care Polymers, Cosmetics & Toiletries,Vol.100,No.4,43～51(1988)
〔13〕 Harry,R.G.(Revised by Myddeton,W.W.):The Principles and Practic of Modern Cosmetics,Vol.Two,Cosmetic Materials,Leonard Hill[Books]Limited,London,1963,PP.200～201
〔14〕 北京日用化学工业学会编:《化工产品手册，日用化工产品》，第1版，426～470页，北京，化学工业出版社，1989。
〔15〕 Technical Specification－Specialty Proteins and amino acids for the cosmetic Industry, Croda Chemicals Ltd.,1990
〔16〕 Technical Specification－Reticusol,Croda Chemicals Ltd.,1989
〔17〕 Technical Specification－Crotein CAA,Croda Chemicals Ltd.,1989
〔18〕 Technical Specification－Croteins, Crotein/Cropepsol－Hydrolysed collagen,Croda Chemicals Ltd.,1989
〔19〕 Technical Specification－Croquat WKP Croda Chemicals Ltd.,1989
〔20〕 Technical Specification－Reticusol Croda Chemicals Ltd.,1989
〔21〕 Technical Specification－Hydrosoy 2000,Amino Gluten MG,Hydromond,Croquat Soya, Crodasonew,Croda Chomicals Ltd.,1989
〔22〕 Technical Specification－Crosilkquat,Crotein HWE,Crode Chemicals Ltd.,1989
〔23〕 Sprenger,M:New stabilising systems using galactomannans,Dairy Industries International,Vol.55,No.1,19～21(1990)
〔24〕 Pugliese,P.,Hines,G.and wielinga,W.:Skin Protective Properties of a Cationic Guar Dervative,Cosmetics & Toiletries,Vol.105,No.5, 105～111(1990)
〔25〕 Information－Brochure,No.13,Jaguar C－162;No.15,Hi－Care 1000,Meyhall Chemical AG,Gruppe Rhône－Poulenc,1990
〔26〕 Freeland,M.S.,Holder,I.and Tucker,J.:Cationic Guar Gum,Cosmetics & Toiletries,Vol.99,No.6,83～86(1984)
〔27〕 松村 秀一等，姜慧生译:《壳质和壳聚糖衍生物的合成及吸湿保湿性》，见《日用化学工业译丛》1990(5)，35～40页。
〔28〕 罗希权译:《壳聚糖的进展》，见《日用化学工业译丛》，1990(2)，39～42页。
〔29〕 彭江，张淑平:《甲壳质在日化产品中的应用》，见《表面活性剂工业》，1990(1)，27～30页。
〔30〕 Gesslein,B.W.et. al.,王林梅译:《海洋赋予的壳聚糖》，见《日用化学工业译丛》，1991(4)，35～37页。
〔31〕 Balazs,E.A.and Band,P.:Hyaluronic Acid:Its structure and Use,Cosmetics & Toiletries, Vol.99,No.6,65～72(1985)

〔32〕 Mac Gregor,E.A.and Greenwood,C.T.:Polymers in Nature,John Wiley & Sons,Chichester·New York,1980,pp.306~308
〔33〕 Comper,W.D.and Laurent,T.C.:Physiological Function of Connective Tissue Polysaccharides,Phyiol.Rev.58,255(1978)
〔34〕 Balazs,E.A.and Gibbs,D.A:The Rheological Properties and Biological Function of Hyaluronic Acid, in Chemistry and Molecular Biology of The Intercellular Matrix,Volume 3,Balazs,E.A.,ed.,Academic Press,N.Y.(1970),PP.1241
〔35〕 Balazs,E.A.Hyaluronate Based Compositions and cosmetic Formulation Containing Same,U.S.Patent 4,303,676(1981)
〔36〕 Methocel Cellulose Ethers,Technical Handbook,The Dow Chemical Company,1992
〔37〕 A Formulator's Guide to Methocel cellulose ethers in Personal Care Products, The Dow Chemical Company,1992
〔38〕 Conklin,J.et al.:Cellulose Ethers,HAPPI,№.1,80~82(1988)
〔39〕 Mombellet,H.et al.,王林梅译:《羟甲基纤维素钠在牙膏中的应用》,见《日用化学工业译丛》,1990(1),40~45页。
〔40〕 Technical Bulletin:Cellosize-Hydroxyethyl cellulose,Union Carbide Chemicals and Plastics Company Inc.,Specialty Chemicals Division,1991
〔41〕 Technical Bulletin Natrosol HEC.Hercules,Inc.,1991
〔42〕 Chemical and Physical Properties of Klucel,Hydroxypropyl Cellulose, 800-804,Hercules,Inc.,1980
〔43〕 Klucel for Use in Cosmetic Products,VC 439B,Hercules,Inc.,1980
〔44〕 Technical Booklet:Polymer JR for Hair Care,Union Carbide,Co.,Specialty Chemicals Division.1983
〔45〕 Technical Booklet:Polymer for cosmetics and toiletries-celquat H-100, L-200,SC-240 and SM-230,Nation starch and Chemical Compang,specialty Polymer, 1991
〔46〕 Technical Bulletin:Crodacel Q range,Croda chemicals Ltd,1989
〔47〕 Carson,J.C.:A comparative study of the effects of quaternized hydroxyethyl cellulose polymers,Soap/Cosmetis/Chemiocal Specialties,Vol.65,No.10,30~31(1989)
〔48〕 陆光崇等:《阳离子纤维素醚的性能与应用》,见《表面活性剂工业》,1987(3),40~42页。
〔49〕 Robbins,C.R.:Polymers and Polymer Chemistry in Hair Products,In Chemical and Physical Behavior of Human Hair,Second Edition,Chapter 7,Springer-verlag,New York(1988),PP196-223
〔50〕 Technical Booklet:Quatrisolf LM-200,Amerchol Corp.1989
〔51〕 Technical Booklet:Specialty Polymers for personal care;purity 21,Dry-FLO PC28-1800,National starch and Chemical CO.1991
〔52〕 Guth,J.,Martino.G,Pasapane,J and Ronco,D.:Polymeric Approaches to Skin Protection, Cosmetics & Toiletries,Vol.106,No.12,71~74(1991)
〔53〕 Fox,C.:Polymers Cosmetic and Pharmaceutical Applications,Cosmetics and Toileties,Vol.105,No.11,71~79(1990)
〔54〕 李伟年译:《皮肤和头发调理用阳离子聚合物》,见《日用化学工业译丛》1988(1),45~49页。
〔55〕 The Polyglycol Handbook,The Dow Chemical Company,1988
〔56〕 Technical Booklet:Carbowax-Polyethylene Glycols.Union Carbide Corporation,1986
〔57〕 Raw Materials for The Cosmetics Industry,Hüls Aktiengesellschaft,1990.pp60~61.

〔58〕 Technical Brochure,No.91.02.10509,Elfacos,Akzo Chemicals,1991.pp.5~11
〔59〕 Technical Booklet:Polyox.water－Soluble Resins,Union Carbide Corporation,1986
〔60〕 Technical Brochure,Gantrez ES.Grantrez SP－215,GAF Chemical Corporation,1991
〔61〕 Technical Brochure,Speciatly Products for personal Care:Stabileze 06,ISP,1992
〔62〕 Technical Brochure,Resyn 28－2913,Resyn 28－1300,Resyn 28－2930, National Starch and Chemical Co.,1990
〔63〕 Technical Booklet,Luviset CAP,BASF Aktiengesellschaft,1991
〔64〕 Technical Bulletin,Advantage CP,ISP,1991
〔65〕 U.S.Patent 4,192,861
〔66〕 U.S.Patent 4,315,910
〔67〕 U.S.Patent 4,689,379
〔68〕 Vogel,G.M.:50 Years of PVP,Soap/Cosmetics/Chemical Specialties,Vol. 65,No.4,42~47(1989)
〔69〕 Johnson,S.C.:Acetylen－Derived Polymers,Cosmetics & Toiletries,Vol.99,No.6,71~81 (1984)
〔70〕 Technical Leaflet,Luviskol Kgrades,Polyvingl pyrrolidone for cosmetic and technical applications,BASF AKtiengesellschaft,1988
〔71〕 Technical Leaflet,Luviskol VA grades,BASF Aktiengesellschaft,1990
〔72〕 Technical Bulletin:Antaron,Antaro WP－660,ISP,1991
〔73〕 Technical Bulletin:Gafquat 734,755N,Gafquat HS－100,Copolymer 845,937,958,Copolymer VC－713,H₂OLD EP－1,ISP,1991
〔74〕 Technical Leaflet:Luviquat FC370,FC550,FC905,HM520,Luviflex VBM35,Luviskol VAP 343,BASF Akteingesellschaft,1990
〔75〕 Amjad,Z.,Hemker,Wil.J.and Maiden,C.A.:Carbomer Resins:Past,Present and Future,Cosmetics & Toiletries,Vol.107,No.5,81~86(1992)
〔76〕 U.S.Patent 4,996,274
〔77〕 Technical Brochure,Carbopol:Water soluble Resins,BFGoodrich(1987)
〔78〕 Secard,S.L.:Acrylic Emulsifying and stabilizing polymers,Cosmetic & Toiletries,Vol.99, No.6,73~76(1984)
〔79〕 Technical Brochure,TDS－127,Carbopol,High performance Polymers for soap and Detergents,BFGoodrich(1990)
〔80〕 Technical Brochure,TDS－123,Use of Good－Rite Polyacrylates in soap,Detergent and cleaning Products,BFGoodrich(1990)
〔81〕 Mcgrew,G.T.,郭玉亮译:《聚合物在清洁剂中的作用》,见《日用化学工业译丛》,1987(3),33~35页。
〔82〕 Nagarajan,M.K.,庄兴中译:《新的聚丙烯酸树脂——一种有价值的香皂添加剂》,见《日用化学工业译丛》,1990(3),25~29页。
〔83〕 Rauscher,A.et.al.,Hydrophobically Modified Polyacrylates,Tenside Suf.Det.29,Heft 2,101~108(1992)
〔84〕 Lochhead,R.Y.,郦伟章译:《改善疏水性的Carbopol树脂》,见《日用化学工业译丛》,1988(2),57~58页。
〔85〕 Technical Brochure,TDS*73,Carbopol 1342－A Now Polymer Which Functions Both As a Thickener and Emulsifier,BFGoodrich,1990
〔86〕 Technical Brochure,TDS－114,118,124,Pemulen Polymeric Emulsifiers,BFGoodrich,1990

〔87〕 Technical Booklet:Dermacryl－79,Polymer for skin care,sunscreens and cosmetics, National starch and chemical Company,1990
〔88〕 Guth,J,et.al.,王林梅译:《新的成膜聚合物在护肤品中的多功能性》,见《日用化学工业译丛》,1992(1),30～32页。
〔89〕 Guth,J et.al.:Polymeric Approaches to skin Protection,Cosmetics & Toiletries,Vol.106, No.12,71～74(1991)
〔90〕 Technical Booklet:Versatyl－42(28－4942),National Starch and Chemical Company, 1989
〔91〕 Ash,M.and Ash,I.:What Every Chemical Technologist Wants to know about……, Vol.Ⅵ,Conditioners,Emollients and Lubricants,Chemical Publishing Co.,Inc.,Now York,N.Y.,1990.PP2,PP254～260
〔92〕 Technical Bulletin 30－106f,Merquat 280 Calgon Corporation,1991
〔93〕 Technical Booklet:Amphomer－polymer for hard holding hair fixative formulations, National Starch and Chemical Company,1990
〔94〕 Technical Brochure,Ultrahold Strong,BASF,1992
〔95〕 Laponite Technical Bulletin,L106/90/C,L104/90/A,L105/90/C,Laponite s,Laponite XLS,Laporte Industries Ltd.,1990
〔96〕 Ciullo,P.and Braun,D.:Stabilising topical products,Manufacting Chemist,Vol.63, No.1,20～21(1992)
〔97〕 Vanderbit Report,Veegum Ultra,No.901,R.T.Vanderbit Company,Inc,1990
〔98〕 Veegum Cosmetic and Toiletries Formulary,Booklet No.92,R.T.Vanderbit Company, Inc.,1991
〔99〕 Technical Booklet,No.41,The Natural ingredient,Veegum,R.T.Vanderbit Company,Inc., 1987
〔100〕 Technical Booklet,No.71,The versatile ingredient for pharmaceutical formulations, Veegum magnesium aluminum silicate,R.T.Vanderbit Company,Inc.,1989
〔101〕 Dell,D.J.:Smectite Clays in personal Care Products, Cosmetics & Toiletries,Vol. 108,No.5,79～85(1993)

第五章 皮肤柔润剂

从生物化学的观点看，皮肤干燥是与皮肤含水量的程度、皮肤柔润剂的作用与表皮保持水分的作用有关。在一般条件下，表皮的含水量和其水蒸气的压力比周围环境的空气高时，水会由皮肤表面蒸发；在低湿度条件下，或因皮肤下层水合不足和空气流动等因素的影响下，引起表皮过度失水，皮肤出现干燥症状。多年来，把皮肤皲裂归因于皮肤表面缺少类脂物。Blank[1]的一系列试验表明：在干燥、脆性的皮肤表面涂覆一层类脂物不会产生软化作用；但即使没有类脂物存在，只要皮肤重新水合，就会变得柔软和具有弹性。正常皮肤的角质层水含量≥10%。现在研究者普遍认为：皮肤角质层中的水分含量是维持其柔软性和弹性的最重要的因素。

近年来，皮肤学和化妆品学方面的杂志发表了不少研究结果和评论[2~6]，论述了皮肤润滑过程的机理，水和脂质的作用，柔润剂的柔润性的半定量评价和柔润剂的新发展等。由于皮肤润滑过程是很复杂的生物化学过程，目前，对其机理的了解还不完全，尚存在一些不同的观点。

第一节 干燥皮肤，皮肤水分和柔润性

(一) 干燥皮肤和通过皮肤的水分损失

正常人健康的皮肤是光滑、柔软和具有弹性的。干燥皮肤则表面粗糙，片层分裂，失去弹性，出现裂缝。引起皮肤干燥的原因包括较冷的气候、低的相对湿度和老龄干皮症等。一般，干燥皮肤与皮肤病引起的干燥皮肤不同(如牛皮癣和湿疹)，后者是因为有缺陷的角质层使皮肤水分过分损失引起的。一般的干性皮肤是由于外角质层脱脂和脱水引起的，它主要是角质层细胞的剩余物。从生理上的角度看，在干燥皮肤中，使角质层细胞保持在一起的细胞间粘质存在有缺陷。正常情况下，这些细胞不会脱屑，长期粘在一起，在新陈代谢过程中，只会以薄片或薄层形式脱落。皮肤的柔韧性不仅与含水量有关，而且与皮肤所含脂质量有关。脂质的障壁与角蛋白相连，角蛋白使水与皮肤结合，有助于防止水的损失。脂质形成的障壁可控制进出皮肤的扩散作用。如果皮肤障壁被损伤，通过皮肤的水分损失的速度约比正常情况大10倍，水分将以接近自由表面的蒸发速度蒸发。障壁作用是物理的作用，它与活细胞的酶系统无关，而取决于渗透压和扩散作用，即取决于湿度、角质层的厚度和膜的完整性。正常人健康的角质层的柔韧性与其所含各类物质的成分和结构有关。最近发现，角质层不仅含有脂质、水分和水溶性吸湿物质，而且，还有糖蛋白、胞桥小体、多肽分裂产物、外分泌物和分泌脂质，以及活性酶等。活性酶可引起膜的改变，并对表皮脂质的新陈代谢和DNA合成起着重要的作用。其脂质、水溶性吸湿物质、水和对其保水性质起着关键作用的细胞间脂质之间的平衡与皮肤的柔韧性有密切的关系。角质层具有独特的“砖块－泥浆”式结构。角质细胞是无核、有厚膜的细胞，细胞呈互锁的多面缩短的垂直棱柱状，

并富含蛋白质，这些细胞包埋在富含脂质的细胞间基质中。角质层厚度约15μm，完全水合溶胀后约为50μm。

非极性的脂质与水结合倾向很低，它限制极性的水分子进入细胞内，进入细胞间基质和出细胞迁移至环境中。当今，有两种假说的模式解释水分子如何通过脂质的障壁。第一种是"溶解－扩散模式"。这种模式认为：水分子在脂质中具有有限的、低的溶解度，能渗透通过脂质层。有关系式：$p=KD/d$. p是水的渗透系数，K是水在脂质的分配系数，D是水通过脂质的扩散系数，d是脂质障壁的厚度。在这种模式中，水分子是一个个地通过脂质障壁。这种模式能较好地描述通过角质层表皮水分的损失(简称TEWL)。第二种模式假定水通过一些瞬时的管孔或充满水的隧道穿通脂质障壁。根据这种模式，水分子排成线状，排列成行，由水相伸展至外相，水分子通过这样的途径，由表皮迁移至皮肤表面，再进入大气环境，构成通过表皮的水分损失。

(二) 柔润性和皮肤柔润剂(Emolliency and Emollients)

柔润性是指正常人健康的皮肤所具有的光滑性、柔软性和弹性。所谓皮肤柔润剂是具有使正常皮肤保持良好的健康状态，或使干燥皮肤、硬化的角质层再水合，使角质层柔软，恢复其弹性性能的物质。皮肤柔润剂及其制品的作用就是避免皮肤干燥或减轻干燥皮肤的症状。化妆品科学家们一般认为皮肤柔润剂通过下述两种作用机理之一起作用：Ⓐ通过在皮肤表面形成一层封闭性的油膜，减少或阻止水分从皮肤表面蒸发，使从皮肤下层扩散至角质层的水分与角质层水合。这类物质称为吸留性皮肤柔润剂(Occlusive emollients)，或称吸留剂(occludent)，如凡士林和矿物油等过脂剂。Ⓑ从大气中吸收水分使皮肤保持润湿。这类物质称为增湿性皮肤柔润剂，或称为保湿剂(Humectants或Moisturisingagents)，如甘油和山梨醇。这些名词的运用，在一些化妆品学文献中常有混淆。皮肤柔润过程的机理远比上述两种机理复杂。但为了简化起见，我们将按上述两种分类进行讨论。

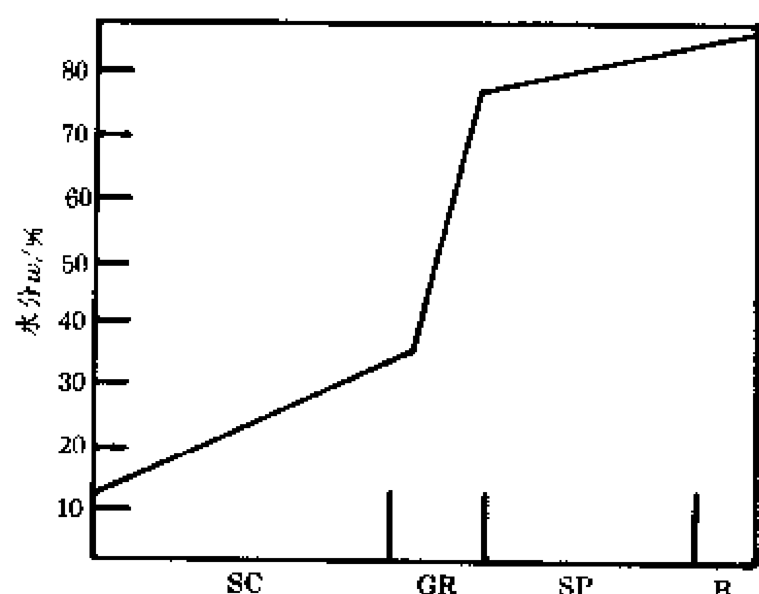


图 1－5－1　表皮各层水的浓度

SC—角质层　GR—颗粒层

SP—棘细胞层　B—基底层

(三) 角质层的含水量和水的作用

表皮是皮肤最外面的一层组织，平均厚度为0.2mm，根据细胞的不同发展阶段和形态特点，由外向内，可将表皮分为角质层、透明层、颗粒层、棘细胞层和基底层。根据电子探针分析的结果，由基底层至角质层，水含量呈减少的趋向(图1－5－1)。由于各层之间存在水的浓度差，当浓差扩散的平衡被破坏后，各层之间就会产生浓差扩散。角质层的水分蒸发后，内层的水分会向外扩散，补偿角质层的水分损失。角质层的含水量与环境的相对湿度有关(图1－5－2)。

一般认为，角质层水的含量对其塑性起着主要的作用。正常人健康皮肤的角质层约含质量分数为5％牢固结合的水分；即使皮肤暴露于相对湿度等于零的大气环境中，这部分水也不会蒸发掉，其含量不会明显地变化。与角质层较疏松结合的水质量分数可达

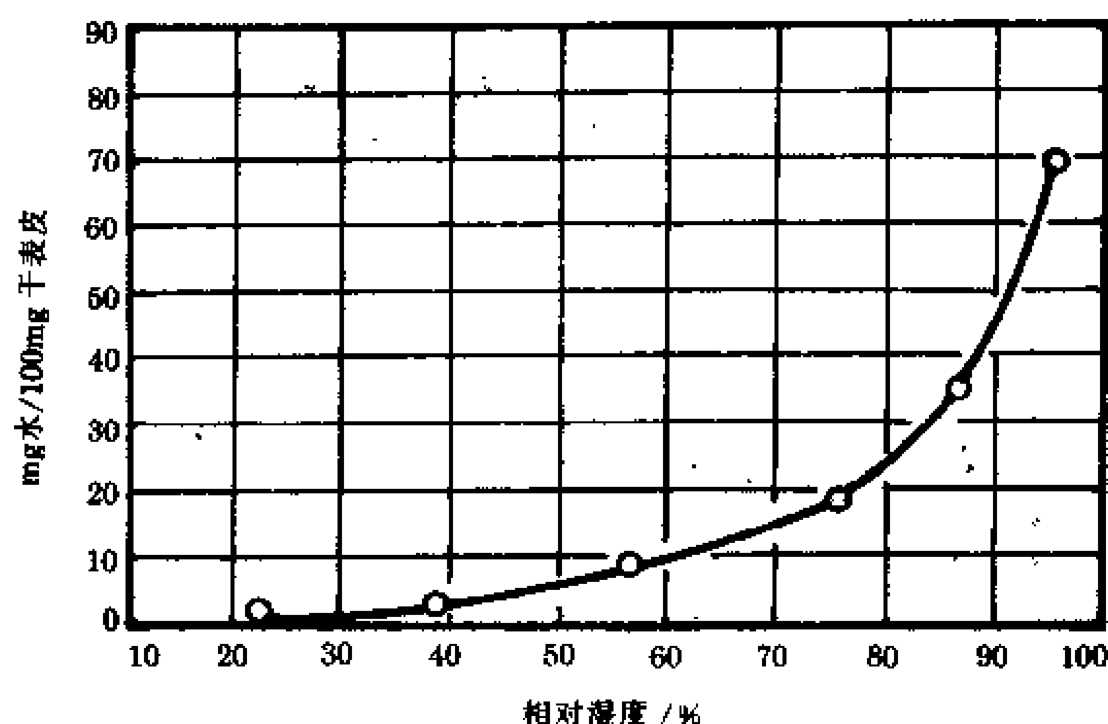


图 1-5-2 角质层水含量与相对湿度的关系(23°C)

40%左右，这部分水可称为次级结合水，次级结合水含量与角质层中天然保湿因子(NMF)和相关的物质存在有密切关系，认为这部分水是类冰状态，并对角质层起着增塑的作用。随着环境的变化，次级结合水在角质层中水合和脱水作用都较快。在角质层内，超过含量质量分数为40%以上的那部分水是游离水分，游离水分含量变化很大，可高达质量分数为500%。水和水－吸湿剂对皮肤柔软性的影响已被实验所证实，但其作用的机理和从角质层中水的生态学的角度如何阐明脂质障壁层的作用还有待进一步研究。

第二节 皮肤柔润剂作用的机理

甘油和低碳多元醇等保湿剂，以及它们与水混合物对角质层都有增塑的功能，一些过脂剂可以防止角质层脱水，保持皮肤光滑、柔软和赋予弹性，这些事实已被长期临床实验所证实，也为广大的化妆品科学家和消费者所接受。提出了上节所述的两种皮肤柔润剂作用的机理。这两种作用机理把皮肤柔润剂作用过程主要看作是较简单的物理过程(即水的蒸发、扩散和吸留等)。保湿剂(如甘油)可以改变或不改变TEWL，皮肤表面保湿剂的存在使角质层由下而上形成水蒸气梯度，尽管水分由保湿剂向干燥的大气环境蒸发，但保湿剂具有吸湿性，与之平衡的饱和水蒸气压较高，它可提供连续的蒸汽流通过角质层，以补偿表面水分的蒸发损失。一些非极性的油类(如凡士林、白矿油、橄榄油、肉豆蔻酸异丙酯和棕榈酸异丙酯等)是不会直接地使皮肤柔软和赋予弹性的。它们在皮肤表面形成一层有一定封闭性的油膜，以减少皮肤表面水分的蒸发，下层组织的水分扩散进入角质层，使角质层进一步水合(图1－5－3)，间接地使角质层软化，使皮肤柔润。

近年来，皮肤学的研究[7,8]证实角质层不是死的和无功能的组织，而是活的角质层，其障壁功能与其特殊组成和结构有关。皮肤的柔润作用是复杂的生化过程。Elias提出“砖块－泥浆”模型解释角质层的复杂结构和功能(图1－5－4)。在表皮分化的最后阶段，角蛋白细胞角化，形成扁平的角质细胞，角质细胞内充满角蛋白，角质细胞包埋在富含脂质的细

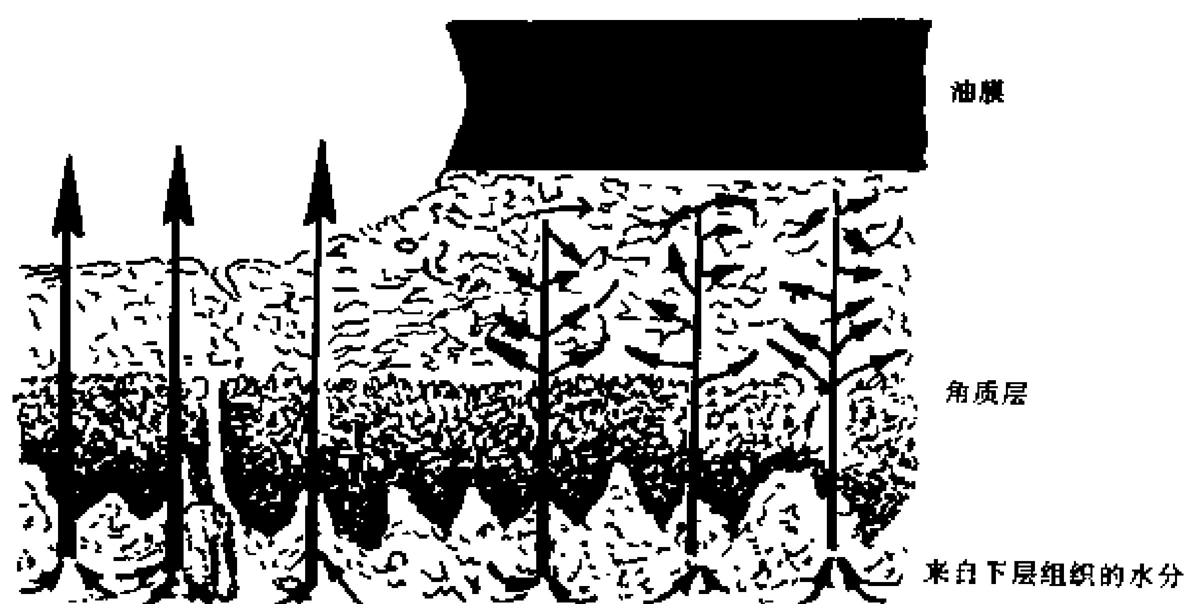


图 1－5－3 吸留性油类覆盖的皮肤角质层保持扩散水分的示意图

胞间基质中，这些脂质形成膜状脂质双层。角质细胞和细胞间的脂质构成所谓渗透性的障壁。角质层的胞间的膜状脂质双层的主要组成(以质量分数计)：神经酰胺(即N－脂酰基鞘氨醇)40％，胆固醇25％，胆固醇硫酸酯10％，游离脂肪酸25％。只要"砖块－泥浆"结构(Brick and Mortar)不受影响，就可构成完美的皮肤保护层和有过滤作用的渗透层。神经酰胺的脂肪链不含双键和支链，使脂质耐氧化，在形成双层时脂肪的末端可紧密地排布(图1－5－5)。角质层的脂质主要由神经酰胺组成，它与水交替形成多层结构。Friberg[7]假设神经酰胺的结晶层型结构不接纳其他脂质，在将其酸度调节至皮肤的pH值时(pH4.5～6)，这些脂质会渗入由游离脂肪酸组成的脂质双层。在这pH范围内，脂肪酸部分地转化为相应的脂肪酸皂，这样的脂肪酸/脂肪酸皂的结合与水形成层状液晶。液晶和固体结晶相之间的平衡，主要取决于脂肪酸的不饱和度和水的含量。饱和与不饱和脂肪酸混合物产生最佳的防止角质层失水的障壁。Friberg利用这种模型探索角质层对水的阻挡功能，他认为：脂质的物理状态在保持合适的皮肤水合作用中起着主要的作用；在角质层的脂质中，如缺少必需的脂肪酸(EFAs)会导致透过皮肤的水分迁移增加，造成皮肤干裂。Friberg还认为EFAs对水透过脂质层的迁移有调节作用。不饱和脂肪酸赋予皮肤足够的柔韧性，防止皮肤干裂；饱和脂肪酸可降低碳氢链的迁移率，从而，减少水分的迁移。

Friberg根据液晶研究的实践，提出皮肤柔润作用的液晶模型。根据这种模型，皮肤含水量低于某一数值时，脂质形成固态结晶的附聚物，使皮肤产生干的粗糙感。这些"粉状"晶型使得水分容易通过皮肤，造成皮肤干燥。增加水的含量可使脂质形成平滑浆状的液晶。如果保湿剂(如甘油)加于皮肤上，它们取代其中的水分。某些吸留性的脂肪酸酯能相互反应，改变表皮脂质的构成，使之具有液晶的结构，在较低含水量时，皮肤仍可保持平滑和柔软的外观。在相对湿度6％时，甘油不会改变水的损失。在这样极端的条件下，甘油使脂质保持液晶状态。甘油是通过阻止脂质相由液晶转变为固态晶体的机理而起着皮肤柔润剂的作用。更完善的皮肤柔润剂作用机理有待进一步研究和探讨。

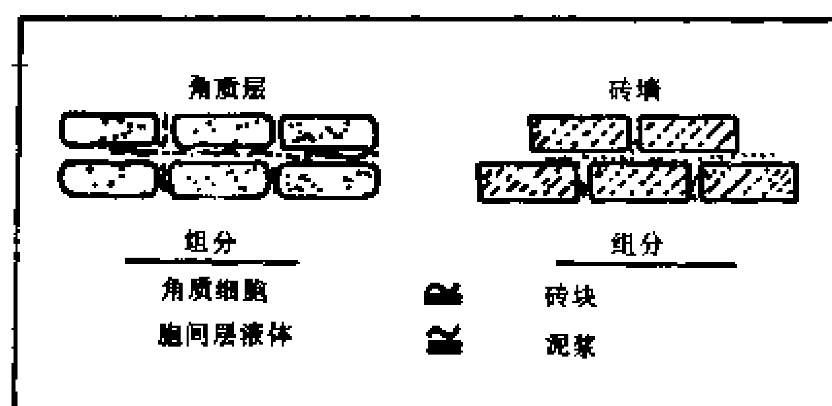


图 1－5－4　角质层"砖块－泥浆"双腔模型

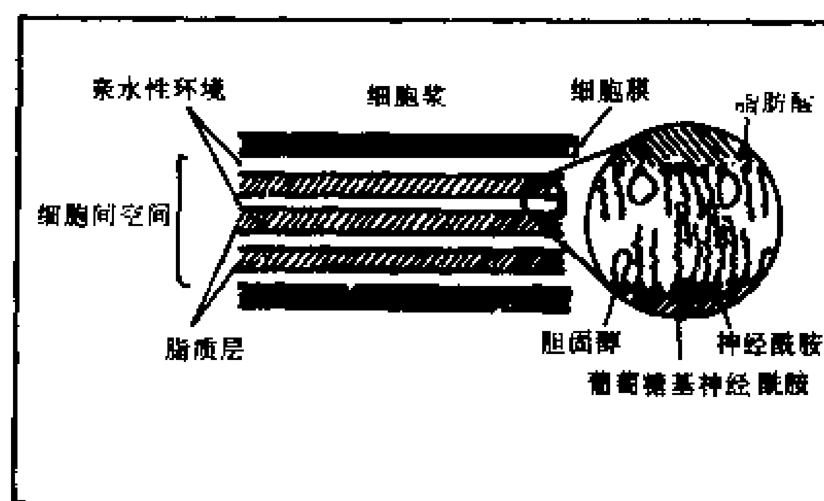


图 1－5－5　角质层细胞间脂质膜的结构

第三节　保　湿　剂

保湿剂(Humectants)是一类具有能从潮湿空气中吸收水分性质的吸湿性化合物。纯的保湿剂从环境中吸收水分，直至达到平衡吸湿量后，其稀释度保持恒定。平衡吸湿量(Equilibrium hygroscopicity)取决于保湿剂的性质和环境的相对湿度(RH)。同样，保湿剂的溶液在其稀释度未达到平衡吸湿量以前还可从环境中吸收水分，降低水的蒸发速度。保湿剂添加入化妆品中(特别是O/W型乳化制品)可延缓制品水分的蒸发而引起的干裂现象，延长货架寿命。如上节所述，保湿剂是增湿性皮肤柔润剂。

一、保湿剂的选择

保湿剂一般可分为无机保湿剂、金属－有机保湿剂和有机保湿剂。化妆品中应用的保湿剂主要是后两种保湿剂。在选择保湿剂时，下列三方面的性质是最重要的。

(1) 平衡吸湿性(Equilibrum hygroscopicity)

在给定的温度和相对湿度的条件下，保湿剂不断地从环境中吸收水分，潮解或形成溶液，当其水溶液浓度不再变化时，达到吸湿平衡状态。在这平衡状态下，保湿剂的百分浓度称为平衡吸湿性；有些文献用溶液中水的浓度来表示，称为平衡吸湿量。表1－5－1列出化妆品中常用的几种保湿剂在吸湿平衡时保湿剂浓度与相对湿度的关系。

表 1-5-1　各种保湿剂在吸湿平衡时保湿剂浓度和相对湿度的关系

	乙二醇	甘　油	山梨醇	丙二醇	2,3－丁二醇	乳酸钠
相对湿度/%	保湿剂的浓度w/%					
90	40	35	49	35.5	44	24
80	57	50	65	58	59	36
70	69	62	73	66	70	44
60	77	71	78	75	79	48
50	84	78	83	83	85	52

续表

	乙二醇	甘　油	山梨醇	丙二醇	2,3－丁二醇	乳酸钠
相对湿度/%	保湿剂的浓度w/%					
40	89	84	—	91	91	57
30	93	89	—	96	94	64
20	96	94	—	99	96	—
10	98	97	—	99	97	—
保湿剂浓度w/%	相　对　湿　度/%					
10	98	97	98.5	97.5	97	96
20	96	95	97	94	96	92.5
30	93	92	95	93	94	86
40	90	87	93	91	91	76
50	85	80	89.5	86.5	85	55
60	78	72	84	77.5	79	35
70	69	61	73	66	70	25
80	57	48	57.5	54	59	22
90	38	28	57.5	42	44	—

从表1－5－1的数据可看出，与70％～75％相对湿度平衡的保湿剂溶液浓度质量分数高达60％～70％，这样的含量，在化妆品制剂中是不合实际的;但表1－5－1数据对保湿剂的选择仍有较大的参考价值。

(2) 动态吸湿性(Dynamic hygroscopicity)

动态吸湿性是指保湿剂或其溶液达到吸湿平衡的速度。它与保湿剂的始态和终态、暴露面积与体积之比有关，它没有绝对单位，一般作为保湿剂之间的性能比较时使用。

(3) 挥发性

挥发性就是产物蒸发的倾向，在给定的温度下(一般，在室温下)它可以用单位面积的质量损失来表示。挥发性与它在室温下的蒸汽压成正比，它在设计配方时是很有用的。

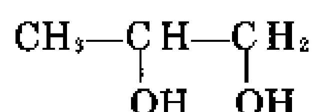
Griff等[9,10]提出了理想的保湿剂应具备的性质:Ⓐ理想的保湿剂应能显著地从周围环境中吸收水分，在一般的湿度条件下能保持水分。Ⓑ吸收的水分随相对湿度变化较少。Ⓒ可根据产品的要求，选择不同的粘度，粘度的温度变化指数要小。Ⓓ可与其他常用的化妆品原料配伍。Ⓔ凝固点要低，在室温或室温以下不会凝固或沉积。Ⓕ无色、无味、无毒和无刺激性。Ⓖ无腐蚀性，特别是喷雾剂使用时，不会腐蚀铝和铁的容器。此外，生产成本和价格适中。

二、化妆品常用的保湿剂

(一) 多元醇类保湿剂

1. 丙二醇(Propylene glycol或1,2－Propanediol)

结构式



物理和化学性质　丙二醇是无色透明、具吸湿性的粘液，稍有特殊味道(略带苦、甜味和热感)，无臭。相对密度(20°/4°C)1.0364，沸点188°C，熔点－60°C，折光指数(20°C)1.4331，闪点104°C，粘度(25°C)56mPa·s，表面张力(25°C)72.0mN/m。混溶于水、丙酮、乙酸乙酯和氯仿，溶于乙醚、酒精。可溶解许多种精油，但与石油醚、石蜡和油脂不能混溶。对热、光稳定，低温时更稳定。

部分物质在丙二醇中的溶解度(质量分数，% 25°C)维生素C 8.16，泛酸钙2.04，维生素$B_6$2.73，烟酸0.88，维生素B_2 0.006,维生素B_1盐酸盐2.73，阿拉伯胶0.16，柠檬酸钠0.2，鞣酸45.2，蓖麻油0.8，动物油0.5，糊精1.0，虫胶0.5，柠檬油0.94，薄荷油0.8，桔油0.15。果胶不溶。丙二醇的质量指标见表1－5－2。

表 1-5-2　　丙二醇的质量指标

指标名称		FCC(1981)指标	我国企业指标	
			一级品	二级品
含量w/%	≥	99.5	98	98
酸度试验		阴性	以丙酸计，<0.5%	以丙酸计，<0.5%
砷含量/mg·kg⁻¹(以As计)	≤	3	—	—
馏程/°C(760mmHg压力)		185～189	180～190，≥95%	180～190，≥94%
重金属含量/mg·kg⁻¹(以Pb计)	≤	10	—	—
灼烧残渣量/g·(100ml)⁻¹	≤	0.007	0.01	0.01
相对密度(25°/25°C)		1.035～1.037	—	
水分w/%	≤	0.2	0.5	0.7
与水的混合度(1∶1)		—	不显混浊	—

用途　主要用于乳化制品和各种液体制品的湿润剂和保湿剂，与甘油和山梨醇复配用作牙膏的柔软剂和保湿剂。在染发剂中用作调湿、均染和防冻剂。丙二醇可用作染料和精油的溶剂。质量分数为15%的丙二醇有防霉作用(甘油需质量分数为50%浓度才有防霉作用)，据报道：质量分数为8%丙二醇可增加对羟基苯甲酸甲酯在含乙氧基的非离子表面活性剂防腐作用。

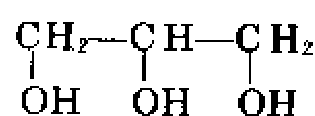
安全性　ADI 0～25mg/kg；LD_{50}22～23mg/kg(小鼠，经口)；GRAS(FDA，§184.1666,1985)。在化妆品中丙二醇用量一般小于质量分数15%，它不会引起一次性的刺激和过敏。丙二醇在化妆品使用很广泛，也有些报道[11～13]丙二醇引起的口腔刺激、皮肤湿疹和刺痒，这种情况是较少见的，丙二醇在化妆中的应用被认为是很安全的。

市售商品　国内生产厂有上海高桥化工厂、北京化工厂、天津化学试剂厂、湖北沙市市石油化工厂、江苏常州化工厂、江苏清江石油化工厂、广东广州化学试剂厂、四川成都化学试剂厂、陕西西安化学试剂厂。

2. 聚乙二醇　详见本篇第四章。

3. 丙三醇(Glycerin或Glycerol)[14,15]

结构式



物理和化学性质　丙三醇又称甘油。甘油是无色透明的粘稠液体，无臭，有甜味，其甜度约为蔗糖的50%。相对密度(20°/20°C)1.26362，熔点17.8°C，纯甘油的凝固点17°C，沸点290°C(分解)。甘油与水、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔戊醇、乙二醇、丙二醇、丙撑二醇和酚等物质完全混溶。与乙二醇单甲醚和乙二醇单乙醚可完全混溶，但在乙二醇单甲基丁醚中的溶解度就有一定限度。常温下在丙酮中的溶解度是丙酮质量的5%。在100份醋酸乙酯中可溶解9份甘油。在二噁烷及乙醚中也有一定限度的溶解度。甘油几乎不溶于高级醇、油脂、碳氢化合物和氯代烃。甘油在制药工业和香料工业中是重要的溶剂，表1－5－3中列出了一些物质在甘油中的溶解度。甘油的质量规格见表1－5－4。甘油的相对密度与纯度的关系见表1－5－5。

表　1-5-3　各种物质在甘油中的溶解度(15°C，质量分数%，即100g甘油中的溶解溶质的克数)

物质名称	溶解度/%	物质名称	溶解度/%	物质名称	溶解度/%
碳酸铵	20.0	氯化亚汞	7.5	颠茄碱	3.0
氯化铵	20.06	氰化汞	27.0	硫酸颠茄碱	45.2
氯化钡	9.73	醋酸(铅)	10.0	乙酸苄酯	0.1
乳酸铁	16.0	醋酸(铝)	143.0	白路新(马铁子碱)	2.25
硫酸铁	25.0	(在w=98.6%甘油中)		盐酸吗啡(碱)	20.0
油酸铁	0.71	碘化钾	39.72	碳酸吗啡(碱)	20.0
碘	2.0	硫化钾	5.0	吗　啡	0.45
碘　仿	0.12	硫酸钾	5.17	脲(尿素)	50.0
砷酸钾	50.5	油酸钾	1.18	奴弗卡因	11.2
溴化钾	25.0	氢氧化钾	1.3	硫酸辛可宁碱	6.70
氯化钾	3.7	吐酒石	5.5	山道年	6.0
氯酸钾	3.5	硼　酸	11.0	辛可宁碱	6.70
氰化钾	32.0	砷　酸	20.0	番木鳖碱	0.25
碘酸钾	1.9	亚砷酸	20.0	硝酸番木鳖碱	4.0
油酸镁	0.94	苯甲酸	10.0	硫酸番木鳖碱	22.5
醋酸铜	10.0	草　酸	15.0	蔗　糖	40.0
硫酸铜	30.0	鞣　酸	48.8	硫	0.1
重碳酸钠	8.06	水杨酸	1.63	磷	0.25
碳酸钠(结晶)	98.3	硬脂酸	0.089	苯酚(20°C在w=99.04%甘油中)	276.4
硼酸钠	60.0	明　矾	40.0		
氯酸钠	20.0	硫酸(铅)	30.3	苯酚(20°C在w=87.27%甘油中)	361.8
硫酸钠($12H_2O$)	8.1	氯化锌	50.0		
焦磷酸钠	9.6	碘化锌	40.0	非那西汀	0.47
氯化汞	7.5	硫酸锌	35.2	戊酸锌	0.336

表 1-5-4　　甘油的质量规格

指标名称	FCC规格 (1981)
色泽(以50ml蒸馏水中所含比色用标准溶液毫升数)≤	—
透明度	
气　味	—
相对密度(25°/25°C), ≥	1.249
纯度(含量), w/%≥	95
石蕊试纸反应	呈色试验合格
灰分, w/%≤	0.01(灼烧残渣)
丙烯醛, 葡萄糖铵盐试验	阴　性
脂肪酸与酯类(以40g甘油消耗0.1mol/L NaOH的毫升数计)w/%≤	阴性(以丁酸计, 极限量为w=0.1%)
砷含量/mg·kg^{-1}≤	3(以As计)
重金属含量/mg·kg^{-1}≤	5(以Pb计)
铁	—
氯化铁(以Cl计)w/%≤	0.003%
易碳化物试验	阴　性

甘油国家标准GB 13206—91

项　　目	优等品	一等品	二等品
外观	透明无悬浮物	透明无悬浮物	透明无悬浮物
气味	无异味	无异味	无异味
色泽(Hazen)≤	20	30	70
甘油含量/g·ml^{-1}≥	98.5	98	95
密度(20°C)/g·ml^{-1}≥	1.2572	1.2559	1.2487
氯化物含量(以Cl计)w/%	0.001	0.01	—
硫酸化灰分w/%≤	0.01	0.01	0.05
酸度或碱度/mmol(100g)$^{-1}$≤	0.64	0.10	0.30
砷含量(以As计)/mg·kg^{-1}≤	2(1.5)*	2	—
皂化当量/mmol·(100g)$^{-1}$≤	0.64	1.0	3.0
重金属含量(以Pb计)/mg·kg^{-1}≤	5(2)*	5	—
还原性物质	无沉淀或银镜		

注: 括号内数字为牙膏生产需要的指标

用途　甘油是O/W乳化制品所不可缺少之保湿剂原料, 是含粉膏体的湿润剂, 它对皮肤具有柔软润滑的作用。它也是化妆水的重要原料。此外, 它还广泛用于牙膏、粉末制品和亲水性油膏。

安全性　FAO/WHO于1976年规定对其ADI值不作特殊规定。LD_{50}为25g/kg(大鼠, 经口)。在体内可水解, 氧化成营养物质, 即使以稀溶液方式服入100g甘油也无害, 但极

表 1-5-5　　甘油相对密度(25°/25°C)与纯度表

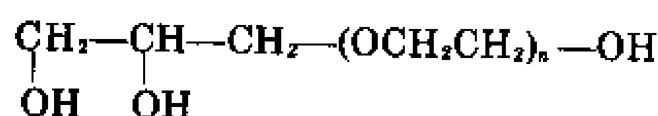
相对密度	纯度w/%	相对密度	纯度w/%	相对密度	纯度w/%
1.2621	100	1.2279	87	1.1930	74
1.2595	99	1.2252	86	1.1903	73
1.2569	98	1.2226	85	1.1876	72
1.2543	97	1.2199	84	1.1848	71
1.2517	96	1.2172	83	1.1821	70
1.2491	95	1.2146	82	1.1794	69
1.2465	94	1.2119	81	1.1766	68
1.2438	93	1.2093	80	1.1739	67
1.2415	92	1.2066	79	1.1711	66
1.2385	91	1.2038	78	1.1684	65
1.2359	90	1.2011	77	1.1656	64
1.2332	89	1.1984	76	1.1629	63
1.2306	88	1.1957	75	1.1601	62

大量时有似乙醇的麻醉作用。GRAS(FDA § 182 1320,1985)。浓液吸水性强，有时，吸收表皮水分会感到稍有刺激作用，其水溶液(浓度低于质量分数50%)是温和的，有止痛作用。甘油不会引起急性(一次)皮肤刺激和过敏。消毒甘油有助于轻度伤口愈合。

市售商品　国内生产厂家:上海制皂厂、辽宁大连油脂化学厂、上海延安油脂化工厂、山东济南轻工化学厂、陕西西安日用化学工业公司。

4. 甘油－环氧乙烷加成物(Ethylene oxide adduct of glycerin,商品名Liponic EG)[16]

结构式



$n=7,12,26$

性质和用途　Liponic EG(Lipo Chemicals,Inc)的性质和用途见表1－5－6。

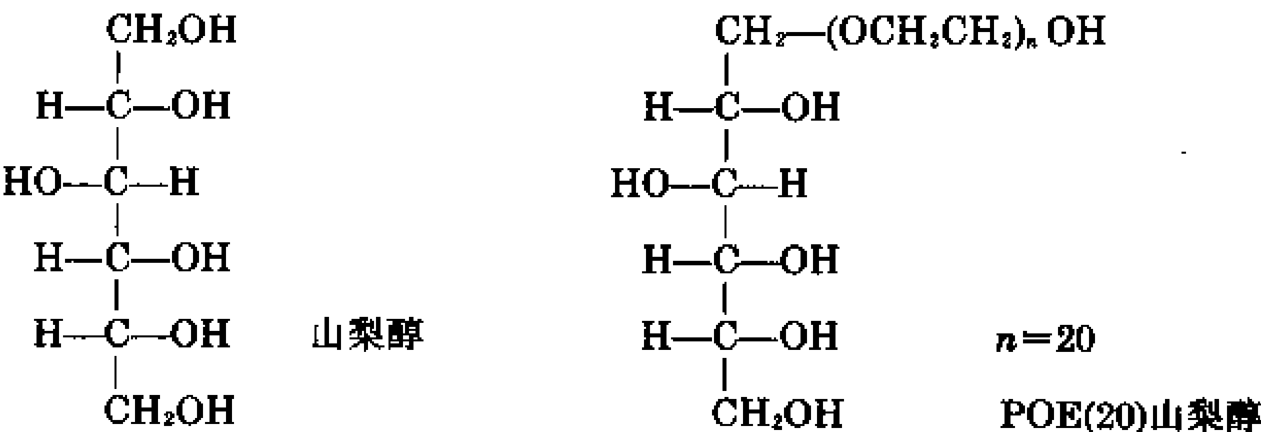
表 1-5-6　　Liponic EG系列甘油－环氧乙烷加成物的性质和用途

商品名	Liponic EG－1	Liponic EG－7
EO摩尔数n/mol	26	7
外　观	透明至稍混浊的粘液，无色，无臭	无色至浅黄色液体，无臭
含水量w/%<	1	1
酸　值<	0.5	—
羟　值	128～138	412～428
性　质	溶于水、乙醇、丙酮和乙酸乙酯，不溶于白矿油和植物油。可以阴离子、非离子和阳离子表面活性剂配伍，在化妆品一般的pH范围内稳定	溶于水和乙醇，不溶于矿物油和植物油类。可与阴离子、非离子和阳离子表面活性剂配伍。在化妆品一般的pH值范围内稳定
用　途	化妆品和洗涤用品的保湿剂和润滑剂，不油腻，有平滑舒适的用后感，用于剃须膏、乳液等中，也用作颜料分散介质、洗涤剂和肥皂增泡剂	化妆品和洗涤用品保湿剂、润滑剂和泡沫改进剂，用于膏霜、乳液、肥皂和洗涤剂中

市售商品 Liponic EG-1,EG-7(Lipo);Volpo G26(Croda);Mapeg ETG-26, ETG-12(Mager);Hetoxsde G-26(Heterene);Ethosperse G-26(Glyco)。

5. 山梨醇和POE(20)山梨醇(D-Sorbitol and POE(20)sorbitol)[17]

结构式



物理和化学性质 市售的山梨醇是白色针状结晶或结晶性粉末，也可为片状或颗粒状，还有质量分数为70%浓度的水溶液。无臭。有清凉爽口甜味，甜度约为蔗糖的60%。极易溶于水(1g/0.45ml)，微溶于冷乙醇、醋酸和酚。可溶于热的乙醇、甲醇、异丙醇、丁醇、环己醇、酚、丙酮，醋酸和二甲基甲酰胺。从乙醇中结晶所得的山梨醇熔点为95°C，水中结晶所得的山梨醇熔点为110～112°C，相对密度(-5°/25°C)1.47。质量分数为10%溶液的旋光度$[\alpha]_D^{20}$为-1.98°，折光指数(n_D^{25})1.3477，水溶液pH值6～7。在应用上一般质量分数为70%～85%的溶液，而少用纯晶粉末。浓度低于质量分数为50%的山梨醇浓液很容易发霉。山梨醇有吸湿性，吸湿能力小于甘油，渗透压为蔗糖的1.88倍。市售山梨醇规格见表1-5-7。

表 1-5-7 市售山梨醇规格

指标名称	FAO/WHO规格(固体)(1982)	美国ICI规格		国产品企业规格
		Sorbo	Arlex	
含量w/%(干基计)	≥91.0	76.1±0.1	83.0±0.1	≥70
总葡萄糖醇含量w/%≥(以$C_6H_{14}O_6$干基计)	97.0	—	—	—
还原糖(以葡萄糖计)w/%≤	0.3	0.1	0.6	0.2
总糖(以葡萄糖计)w/%≤	1	—	—	—
硫酸灰分w/%≤	0.1	0.02	0.4	—
水分w/%≤	1	—	—	—
砷(以As计)含量/mg·kg^{-1}≤	3	—	—	—
重金属含量/(以Pb计)/mg·kg^{-1}≤	10	—	—	—
铁含量/mg·kg^{-1}≤	—	3	5	70
镍含量/mg·kg^{-1}≤	—	5	7	5
pH值	—	7	6	5～7
颜色	—	无色	无色至淡黄色	—
粘度η/mPa·s(25°C)	—	110	2000	—
相对密度(25°/25°C)	—	1.30	2.35	—

用途 主要用作保湿剂、甜味剂、金属螯合剂和组织改进剂。在乳化制品中，适量应

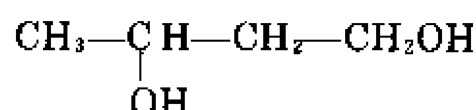
用有促进乳化粒子微细的作用。无论高浓度或低浓度的山梨醇溶液，对皮肤或口腔粘膜均无刺激作用。它是牙膏或婴儿制品最理想的保湿剂。此外，山梨醇是制备吐温和司盘系列表面活性剂以及维生素C的原料。PEG(20)山梨醇也是很好的保湿剂，又是一种表面活性剂(HLB值15.4)。

安全性 ADI不作特殊规定(FAO/WHO 1982)。(FDA, § 184.1835,1985)。LD_{50} 23.2g/kg(小鼠，经口)。人长期食用每天食40g无异常，超过50g时，因在肠内滞留时间过长而可导致腹泻。山梨醇溶液不会引起急性皮肤刺激和过敏。

市售商品 A－641, Arlex,Sorbo(ICI Americas);Liponic SO 20,70－NC,76NC, Sorbital solution 70% USP(Lipo)。国产山梨醇:辽宁大连油脂化学厂、江苏苏州造漆厂、上海牙膏厂、上海日用化学厂、华北制药厂、上海吴淞化肥厂、江苏昆山化工厂、江苏苏州有机化工厂、西南制药二厂。

6. 1,3－丁二醇(1,3－Butanediol)

结构式



物理和化学性质 市售的1,3－丁二醇是无色无臭粘稠液体。相对密度(20°/4°C) 1.0053，熔点－77°C，沸点207.5°C，折光指数(n_D^{20})1.4412，表面张力(25°C)37.8mN/m，粘度89mPa·s(35°C)，104mPa·s(25°C)，闪点121°C。与水和乙醇混溶，溶于低级醇类、酮和酯类。不溶于脂肪烃和大部分普通含氯有机溶剂。在蓖麻油中溶解18%，乙醚中溶解7%，醋酸乙酯溶解41%。1,3－丁二醇有良好的吸湿性，可吸收相当于本身质量的12.5%(R.H.50%)和38.5%(R.H.80%)。此外，1,3－丁二醇还有抗菌作用，它对各类微生物的最低抑制浓度:肺炎球菌I型、链球菌C型和A型质量分数为5%，葡萄球菌质量分数为15%。

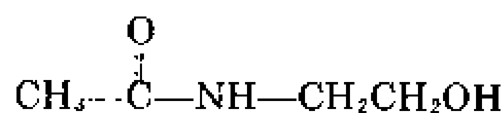
用途 在化妆品中主要用作保湿剂，用于化妆水、膏霜、乳液和牙膏中。还用作精油和染料的溶剂。

安全性 对高级动物的毒性很低，毒性与甘油相近。对大鼠LD_{50}22.8～29.5g/kg。对皮肤和眼睛无刺激作用，对口腔粘膜无刺激性，也无害。

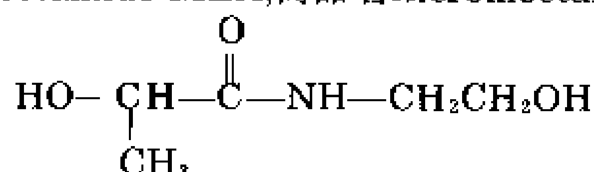
市售商品 上海试剂一厂生产。

(二) 酰胺类保湿剂[118]

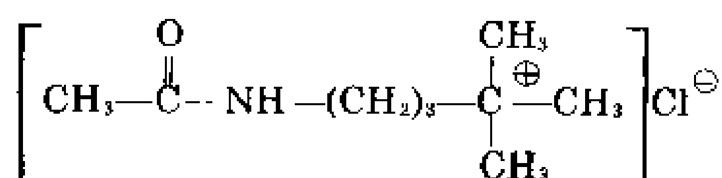
结构式



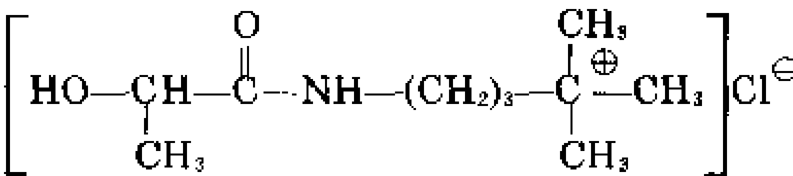
乙酰基单乙醇胺(Acetamide MEA,商品名Incromectant AMEA－70,100)



乳酰基单乙醇胺(Lactamide MEA,商品名Incromectant LMEA)



乙酰胺基丙基三甲基氯化铵(Acetamidopropyl Trimonium Chloride,商品名Incromectant AQ)



乳酰胺基丙基三甲基氯化铵(Lactamidopropyl Trimonium Chloride)

性质和用途　上述这类季铵和酰胺化合物含有羧基、羟基、酰胺基和胺基等亲水性基团，对水有较好的亲合作用，具有良好的保湿性。与常用保湿剂甘油相比较，Incromectant系列产物有更好的吸收和保持水分的能力，可取代其他保湿剂，适用于香波、护发素和各种膏霜以及乳液。表1－5－8列出它们的性质和用途。

表 1-5-8　　Incromectant系列(Croda)酰胺类保湿剂的性质和用途

Incromectant 系列	AQ	LQ	AMEA－70	AMEA－100	LAMEA	LMEA
外观	液体	液体	液体	液体	液体	液体
活性物含量$w/\%$	75	75	70	100	100	100
性质和用途	高效保湿剂，不粘，可吸收和保持的水分为甘油的200%，具有抗静电作用和增塑作用，适用于香波和护发素，用量范围质量分数为0.5%～3%		膏霜和乳液的保湿剂，在香波、护发素、润丝等中用作抗缠绕剂，用量范围质量分数为0.5%～15%		LMEA和LMEA混合物润湿性能优于甘油。可用于护肤和护发制品，用量范围质量分数为0.5%～0.15%	性能与AMEA相近，气味较低，浓度较高，在较宽的pH值范围稳定，用量范围质量分数为0.5%～15%

(三) 乳酸和乳酸钠(Lactic acid and sodium lactate)[19]

结构式



物理和化学性质　市售的乳酸是一种由乳酸和乳酰乳酸[HOCH(CH_3)COOCH(CH_3)COOH]组成的混合物，是无色至浅黄色糖浆状液体。几乎无臭或略有脂肪酸臭。呈强酸味。熔点16.8°C(右旋体和左旋体的熔点都为53°C，外消旋体的熔点为18°C)，通常为外消旋体，无旋光性。沸点122°C(1.9～2.0kPa)，82～85°C(66.7～133.3Pa)。相对密度(25°/4°C)1.2060。折光指数(25°C)1.4392，可与水、醇和甘油混溶，微溶于乙醚，不溶于氯仿、石油醚和二硫化碳。能随过热水蒸气挥发，常压蒸馏则分解。加热浓缩时乳酸缩合成乳酰乳酸和2－(乳酰羟基)丙酸。市售高浓度乳酸一般含有质量分数为10%～15%乳酰乳酸(或称乳酸酐)，如用水稀释，长期放置或加碱后加热，则又回复成乳酸。酸味柔和，100ml的质量分数为50%乳酸相当于100g柠檬酸的酸味。味觉阈值0.004%。有α型和β型，通常为α型。耐光、耐寒。吸湿性强。乳酸的质量指标见表1－5－9。

表 1-5-9　　乳酸的质量指标

指　　标	GB2023－80	FCC,1981	Lactic acid RS (Croda)化妆品药用
外观	—	—	水白色液体
含量w/%	>80	标记浓度的95.0～105.0	>88.0
氯化物w/%<	0.002	0.2	0.001
硫酸盐w/%<	0.01	0.25	0.005
铁w/%<	0.001	0.001	0.0005
重金属(以Pb计)w/%<	0.001	0.001	0.001
含砷量(以As计)w/%<	0.0001	0.0003	0.00002
柠檬酸、草酸、磷酸或酒石酸	—	通过试验	未检出
氰化物	—	通过试验(约<5ppm)	未检出(亚铁氰化物)
糖类		通过试验	未检出
灼烧残渣w/%<	0.1	0.1	0.07(硫酸化灰分)
脂肪酸	—	—	未检出

市售乳酸钠是无色或微黄色透明糖浆状液体，含量质量分数为70%～80%。无臭或略有特殊气味，略有咸苦味。溶于水、乙醇和甘油，不溶于乙醚、氯仿和动植物油类，其水溶液接近中性。其质量指标见1－5－10。

表 1-5-10　　乳酸钠的质量指标

指　　标	日本的质量指标(1983)	医用乳酸钠(Croda)
乳酸钠含量w/%	50～60	>70.0
相对密度(20°/20℃)	1.26～1.32	—
pH值(w=20%水溶液)	6.5～7.5	6.0～7.0
氯化物含量/$mg \cdot kg^{-1}$<	70	—
砷含量/$mg \cdot kg^{-1}$<	2(以AS_2O_3计)	1(以As计)
重金属(以Pb计)含量/$mg \cdot kg^{-1}$	<20	<5(Pb),<5(Cu)
铁含量/$mg \cdot kg^{-1}$	正常	<10
钙含量/$mg \cdot kg^{-1}$<	—	50
硫酸盐w/%<	0.12	—
甲醇w/%<	0.2	—
苹果酸盐、酒石酸和柠檬酸试验	正常	未检出(草酸盐)
挥发性脂肪酸w/%	正常	<0.2(乳酸)

乳酸是自然界中广泛存在的有机酸，它是厌氧生物的新陈代谢过程的最终产物。它完全是无毒的。它是人体表皮的天然保湿因素(NMF)中主要的水溶性酸类，含量质量分数为12.0%。乳酸和乳酸盐影响含蛋白质的物质的组织结构，尽管其作用的机理还不清楚，但对蛋白质有增塑和柔润的作用。它的作用有如增塑剂，使皮肤柔软，溶胀，增加弹性。乳酸不是真正的防腐剂，它除了影响溶液pH值外，还影响细菌的繁殖，抑制蛋白酶生长，但对酵母和乳酸杆菌没有影响。

乳酸是护肤类化妆品很好的酸化剂(acidulant)。乳酸和乳酸钠组成缓冲溶液，可调节皮肤的pH值(pH4.5～6.0)。乳酸是弱酸，它的离解常数(22.5°C)1.389×10⁻⁴。乳酸－乳酸钠缓冲溶液的pH值2.2～7.1。乳酸分子的羧基对头发和皮肤有较好的亲合作用;乳酸钠是很有效的保湿剂，在相同浓度时，它的平衡相对湿度比甘油低，说明其保湿性比甘油强。乳酸－乳酸钠缓冲溶液，如果增加pH值，乳酸钠含量增加，羧基离子化，它对皮肤亲合作用减少。在pH4.0～4.5范围内，可达到乳酸分子和电离乳酸基的平衡，即达到最合适的吸附和润湿的平衡，构成具有亲合作用的皮肤柔润剂。乳酸可与酸稳定的硬脂酸单甘酯、吐温和司盘系列乳化剂，聚氧乙烯化的脂肪酸和脂肪醇配伍。乳酸钠是盐类，在制剂中可与其他盐类反应，使用时应注意配伍性。

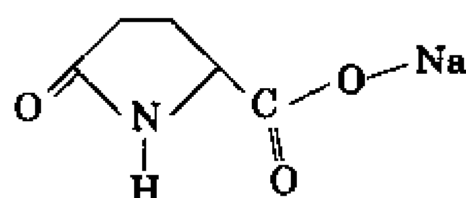
用途　主要用作调理剂和皮肤或头发的柔润剂，调节pH值的酸化剂。用于护肤的膏霜和乳液、香波和护发素等护发制品中，也用于剃须制品和洗涤剂中。

安全性　乳酸LD_{50}(大鼠，经口)3730mg/kg，ADI无限制性规定。GRAS(FDA. §184.1061,1985)。

市售商品　Lactic Acid国外生产厂: RITACorp.,Croda,Ubichem,Res Pharma等。国内生产厂家: 北京化工厂、江苏苏州生物制药厂、江苏无锡第二制药厂、北京红星化工厂、上海新海乳酸厂、湖北武汉东山乳酸厂，河北秦皇岛市乳酸厂。

(四) 吡咯烷酮羧酸钠[Pyrrolidone carboxyli acid-Na,简写PCA-Na,商品名Ajidew(Ajinomoto)][20]

结构式



物理和化学性质　市售的PCA－Na是透明、无色、无臭、略带碱味的液体，浓度为质量分数40%～70%的水溶液。相对分子质量151.1。其吸湿性远较甘油、丙二醇、山梨醇强。在相对湿度65%情况下，放置20天后其吸湿性高达56%，30天后为60%。在同样情况下，甘油经30天后为40%，丙二醇为30%，山梨醇仅为10%，PCA－Na长期保湿性较强。在同一温度和浓度下，PCA－Na的粘度远较其他保湿剂低。按其结构，PCA－Na属氨基酸盐，在各类化妆品中，需添加适量防腐剂，以防微生物污染和产品变坏。

PCA是表皮的颗粒层丝质蛋白聚集体的分解产物。皮肤天然保湿因素含PCA质量分数为12.0%。角质层PCA含量减少，皮肤会变得干燥和粗糙。由水溶性吸湿物质组成的皮肤天然保湿因素能调节表皮的选择性渗透作用。PCA是真正的生理作用的角质层柔润剂。

近年来，已有PCA－K,PCA－Al出售。PCA－K与PCA－Na相近，它是质量分数为50%浓度的无色液体，可改进皮肤的柔韧性。PCA－Al是白色或乳白色粉末，溶于水，不溶于醇类，它是具有收缩、止汗和消毒作用而又不刺激皮肤的铝的化合物。

用途　主要用作保湿剂和调理剂，用于化妆水、收缩水、膏霜、乳液等中，也用于牙膏和香波等中。

安全性　PCA是皮肤新陈代谢过程的产物，它是天然保湿因素的主要成分，它在化妆品中使用是很安全的。

市售商品　Ajidew (PCA－Na,Ajinomoto);Kalidon(PCA－K),Aludon(PCA－Al, Tri－K Industries,Inc.)。国产商品:吡咯烷酮羧酸钠(辽宁丹东化学厂、吡咯烷酮羧酸钠GD－8045(上海奥利精细化工厂)。

(五) 葡萄糖酯类保湿剂

见第三章第四节四有关部分。Glucate DO,Glucamate DOE－120,Glucam P－20 Distearate 和Glucam E－20 Distearate.

(六) 胶原(蛋白)类保湿剂

见第四章第三节有关部分。

(七) 甲壳质衍生物和脱乙酰壳多糖保湿剂

见第四章有关部分。

第四节　润肤作用的评估

近年来，新的皮肤柔润剂层出不穷。面对强劲的商业竞争，一些化妆品公司，原料供应商和制造商都致力于探索简易可行的皮肤柔润剂的分类、评价和选择的方法，以帮助配方师和工程师更科学地选择和评价其润肤作用。解决这个问题的关键是如何把皮肤柔润剂的物理参数和专家组的感观评价相结合，提出评价的模式和参数，半定量地对常用的一些皮肤柔润剂进行评介和分类。

70年代初，Goldemberg[21]提出用肤感指数(Skin Feel Index, SFI)来评价和选择皮肤柔润剂，其主要根据开始使用和使用后的皮肤感觉进行分级评分，确定了14类85种化合物的SFI值。尽管，至今还未被较广泛使用，但是作为皮肤柔润剂定量评价的探索研究，还是有较大的参考价值。Alander[21]根据皮肤柔润剂的物理性质和感官的性质进行多参数分析，得出皮肤柔润剂的分类图。使用分类图可对各种皮肤柔润剂进行评价和选择。Reece[24]等利用图象分析来测定皮肤柔润剂的效率。Brand[22,23]根据润滑性(lubricity)和铺展性(spreadability)两个物理参数提出润肤作用的定量评价。本节将详细介绍Brand提出的方法。

一、润滑性和铺展性

Roehl[22]等利用摩擦摆测定了异硬脂酸及其衍生物的摩擦因数，异硬脂酸的摩擦因数[或称绝对摩擦因数，C_w(abs)]最小，肉豆蔻酸异丙酯最大。引入相对摩擦因数L，摩擦因数最小的异硬脂酸的L值定为100，摩擦因数最大的肉豆蔻酸异丙酯的L定为0或1.0，其他物质的L值根据其C_w值换算，在0～100之间。L值称为润滑性，L值越大、润滑性越好，L值是设定系列化合物润滑性的相对值。

铺展性S是由润湿接触角决定的参数。与L值相似，铺展性最高的(接触角最小)物质的S值定为100，铺展性最低的物质的S定为0或1，其他物质的S值根据其接触角进行换算，在0～100之间。S值称为铺展性，S值越大，铺展性越好。S值也是相对值。表1－5－11

按L值减小的顺序，表1－5－12按S值减少的顺序列出一些皮肤柔润剂的S和L值。

二、柔　润　性

柔润性E(Emolliency)定义为润滑性L和铺展性S的线性组合:

$$E=\alpha \cdot S+\beta \cdot L \tag{1}$$

常数α和β把专家组的感观评定的结果与物理测量的结果联系起来。柔润性是时间的函数，α和β也是时间的函数。

$$E(t)=\alpha(t) \cdot S+\beta(t) \cdot L \tag{2}$$

在开始涂敷时，S项占优势，α值接近1；L项的贡献很小，但不等于零。当涂敷后，$\alpha(t)$值下降，

表 1-5-11　　皮肤柔润剂的润滑性(L)和铺展性(S)(按L值减小的顺序排列)

名　　称	L	S
异硬脂酸	100	36.9
二亚油酸二异硬脂酯	100	1.0
甘油单异硬脂酸酯	90.8	13.5
甘油三蓖麻酸酯	88.6	11.5
甘油三异硬脂酸酯	81.6	4.2
甘油三(十一酸)酯	81.1	27.7
硬脂酸辛酯	80.3	18.1
霍霍巴油	77.5	10.4
异硬脂酸异硬脂酯	73.5	6.9
甘油三己酸酯/三癸酸酯②	70.9	27.3
甘油三辛酸酯	70.4	25.8
乙二醇单异硬脂酸酯	70.4	16.9
甘油三异壬酸酯	70.3	51.2
乙二醇二异硬脂酸酯	69.3	13.5
二异丙醇二亚油酸酯	69.0	72.3
甘油三辛酸酯/三癸酸酯③	69.0	34.6
棕榈酸异丙酯	65.6	49.2
棕榈酸辛酯	59.8	20.8
甘油三己酸酯/三辛酸酯①	58.8	60.0
甘油三辛酸酯/三癸酸酯④	56.1	26.9
甘油三辛酸酯	51.6	40.0
异硬脂酸异丙酯	51.0	48.5
甘油三己酸酯	42.6	37.7
甘油三异十一酸酯	42.4	31.2
鲸蜡	40.0	8.1
二甲基硅氧烷(η=350mPa·s)	30.1	96.1
油酸癸酯	26.8	25.4
异硬脂酸辛酯	25.6	17.7
合成鲸蜡(聚异丁烯)	24.9	26.9
异硬脂醇	23.6	20.4
白矿油(η=130mPa·s)	10.8	9.6
肉豆蔻酸异丙酯	1.0	91.5

注：①C_6/C_8=50/50(质量分数)　　②C_8/C_{10}=50/50(质量分数)
　　③C_8/C_{10}=60/40(质量分数)　　④C_8/C_{10}=70/30(质量分数)

表 1-5-12　皮肤柔润剂的润滑性(L)和铺展性(S)(按S值减少的顺序排列)

名　　称	L	S
二甲基硅氧烷(η=350mPa·s)	30.1	96.1
肉豆蔻酸异丙酯	1.0	91.5
二亚油酸二异丙酯	69.0	72.3
甘油三己酸酯/三辛酸酯①	58.8	60.0
甘油三壬酸酯	70.3	51.2
棕榈酸异丙酯	65.6	49.2
异硬脂酸异丙酯	51.0	48.5
甘油三辛酸酯	51.6	40.0
甘油三己酸酯	42.6	37.7
异硬脂酸	100.0	36.9
甘油三辛酸酯/三癸酸酯③	69.0	34.6
甘油三异十一酸酯	42.4	31.2
甘油三(十一酸)酯	81.1	27.7
甘油三己酸酯/三癸酸酯②	70.9	27.3
甘油三辛酸酯/三癸酸酯④	56.1	26.9
合成鲸蜡(聚异丁烯)	24.9	26.9
甘油三辛酸酯	70.4	25.8
油酸癸酯	26.8	25.4
棕榈酸辛酯	59.8	20.8
异硬脂醇	23.8	20.4
硬脂酸辛酯	80.3	18.1
异硬脂酸辛酯	25.6	17.7
乙二醇单异硬脂酸酯	70.4	16.9
甘油单异硬脂酸酯	90.8	13.5
乙二醇二异硬脂酸酯	69.3	13.5
甘油三蓖麻酸酯	88.6	11.5
霍霍巴油	77.5	10.4
白矿油(η=130mPa·s)	10.8	9.6
鲸蜡	40.0	8.1
异硬脂酸异硬脂酯	73.5	6.9
甘油三异硬脂酸酯	81.1	4.2
二亚油酸二异硬脂酯	100.0	1.0

注:①C_6/C_8=50/50(质量分数)　②C_6/C_{10}=50/50(质量分数)
③C_8/C_{10}=60/40(质量分数)　④C_8/C_{10}=70/30(质量分数)

$\beta(t)$值上升。这过程一直进行至达到准平衡状态,即脂质膜与皮肤之间的动态平衡。当平衡达到时,S值仍对E值有贡献。在这模型中,不考虑皮肤对脂质的吸附作用和脂质向下层组织的迁移。为了简化方程(2)的时间相关性,引入涂敷柔润性E_{app}(Application Emolliency)和剩余柔润性E_{res}(Residual Emolliency):

$$E_{app}=\alpha_1(t)\cdot S+\beta_1(t)\cdot L \tag{3}$$

$$E_{res}=\alpha_2(t)\cdot S+\beta_2(t)\cdot L \tag{4}$$

常数$\alpha_1(t)$和$\beta_1(t)$是涂敷结束时$\alpha(t)$和$\beta(t)$的数值;$\alpha_2(t)$和$\beta_2(t)$是稳态时$\alpha(t)$和$\beta(t)$的数

值。方程(3)和(4)可转变为与时间无关的方程(5)和(6)。

$$E_{app}=\alpha_1 \cdot S+\beta_1 \cdot L \tag{5}$$

$$E_{res}=\alpha_2 \cdot S+\beta_2 \cdot L \tag{6}$$

α_1, α_2, β_1和β_2是根据物理测量的结果和专家组的感官评价结果，经统计计算得出的常数。根据Brand的结果，将4个常数值代入方程(5)和(6)，可得到上述柔润剂系列的E_{app}和E_{res}的计算公式:

$$E_{app}=0.67S+0.33L \tag{7}$$

$$E_{res}=0.23S+0.77L \tag{8}$$

应用方程式(7)和(8)、表1－5－11的S和L值，可计算出它们的E_{res}, E_{app}和($E_{res}-E_{app}$)值(见表1－5－13)。这些数值对分类、评价和选择皮肤柔润剂是很有价值的。

表 1-5-13　　皮肤柔润剂系列的E_{app}和E_{res}值

名称	L	S	E_{app}	E_{res}	($E_{res}-E_{app}$)
二亚油酸二异硬脂酯	100.0	1.0	33.6	71.1	47.5
甘油三硬脂酸酯	8.16	4.2	30.1	63.7	33.6
甘油单硬脂酸酯	90.8	13.5	39.4	73.0	33.6
甘油三蓖麻酸酯	88.6	11.5	37.3	70.8	33.5
霍霍巴油	77.5	10.4	32.9	62.0	29.1
异硬脂酸异硬脂酯	73.5	6.9	29.2	58.1	28.9
异硬脂酸	100.0	36.9	58.4	85.5	27.1
硬脂酸辛酯	80.3	18.1	39.0	65.9	26.9
乙二醇二异硬脂酸酯	69.3	13.5	32.0	56.4	24.2
乙二醇单异硬脂酸酯	70.4	16.9	34.9	58.1	23.2
甘油三(十一酸)酯	81.1	27.7	45.8	68.8	23.0
甘油三辛酸酯	70.4	25.8	40.9	60.1	19.2
甘油三己酸酯/三癸酸酯③	70.9	27.3	42.1	60.8	17.6
棕榈酸辛酯	59.8	20.8	34.0	50.8	16.8
甘油三辛酸酯/三癸酸酯②	69.0	34.6	46.4	61.1	14.7
鲸蜡	40.0	8.1	18.8	32.6	13.8
甘油三辛酸酯/三癸酸酯④	56.1	26.9	36.9	49.4	12.5
甘油三壬酸酯	70.3	51.2	58.1	65.9	7.8
棕榈酸异丙酯	65.6	49.2	55.2	61.8	6.6
甘油三异十一酸酯	42.4	31.2	35.2	39.8	4.6
甘油三辛酸酯	51.6	40.0	44.3	48.9	4.6
异硬脂酸辛酯	25.6	17.7	20.5	23.8	3.3
甘油三己酸酯	42.6	37.7	39.7	41.4	1.7
异硬脂醇	23.6	20.4	21.7	22.9	1.2
异硬脂酸异丙醇	51.0	48.5	49.8	50.4	0.6
白矿油(η=130mPa·s)	10.8	9.6	10.1	10.5	0.4
油酸癸酯	26.8	25.4	26.1	26.5	0.4
甘油三己酸酯/三辛酸酯①	58.8	60.0	60.2	59.1	－1.1
合成鲸蜡(聚异丁烯)	24.9	26.9	26.5	25.4	－1.1
二亚油酸二异丙酯	69.0	72.3	72.0	69.8	－2.2
二甲基硅氧烷(η=350mPa·s)	30.1	96.1	75.1	45.3	－29.8
肉豆蔻酸异丙酯	1.0	91.5	62.0	21.2	－40.8

注：①C_6/C_8=50/50(质量分数)　②C_6/C_{10}=50/50(质量分数)
③C_8/C_{10}=60/40(质量分数)　④C_8/C_{10}=70/30(质量分数)

三、柔润性数据的说明和应用

表1－5－13的数据只限于一些吸留型的皮肤柔润剂，S和L值的定义时没有包括所有柔润剂，有可能有某些柔润剂的S和L值在0～100范围以外。此外，专家组的感官评价的统计误差约为5%，数据也没有考虑到皮肤的类型。根据表1－5－13的数据，可把这系列皮肤柔润剂分成下列四类：

(1) 保护型皮肤柔润剂(Protective emollients)

这类柔润剂$[E_{res}-E_{app}]>0$，$E_{res}>40$；如$E_{res}>55\sim60$有特别保护作用。一般其E_{app}较低，但也有例外(如二亚油酸二异丙酯和异硬脂酸异硬脂酯)。

(2) 加脂型皮肤柔润剂(Fatting emollients)

这类柔润剂$10<[E_{res}-E_{app}]<20$为轻加脂，$20<[E_{res}-E_{app}]<30$为中等加脂，$[E_{res}-E_{app}]>30$强加脂。一般有较大E_{res}值。这类柔润剂包括：甘油异硬脂酸酯(单酯和三酯)、蓖麻油、聚乙二醇异硬脂酸酯(单酯和三酯)、液态的蜡酯(如霍霍巴油、异硬脂酸异硬脂酯和硬脂酸己酯)。这类柔润剂的膜强度较大，在皮肤上保留的时间也更长。

(3) 干爽型皮肤柔润剂(Dry emollients)

这类柔润剂$-10<[E_{res}-E_{app}]<10$；$E_{app}<25$较差，$25<E_{app}<40$中等，$40<E_{app}<60$较好，$E_{app}>60$十分好的皮肤柔润剂。这类柔润剂包括支链的三甘油酯、异硬脂酸异丙酯，异硬脂醇、油酸癸酯和棕榈酸异丙酯。有些干爽型皮肤柔润剂(如异硬脂醇、白矿油和油酸癸酯)E_{res}值很小，对皮肤保护作用不很大。而另一些柔润剂同时具有保护作用和干爽的感觉，如甘油三壬酸酯、甘油三己酸酯/三辛酸酯和二亚油酸二异丙酯。这类柔润剂适用于日间使用的护肤制品。

(4)收敛型皮肤柔润剂(Astringent emollients)

一般情况下，这类柔润剂$[E_{res}-E_{app}]<-10$。这类柔润剂包括有：肉豆蔻酸异丙酯、辛酸己酯、己酸/癸酸己酯、椰子脂酸己酯和各种二甲基硅氧烷/环甲基硅氧烷。收敛型皮肤柔润剂可减轻一些柔润剂的油腻性，例如，肉豆蔻酸异丙酯可降低橄榄油和玉米油的油腻性。二甲基硅氧烷是一组收敛型皮肤柔润剂，它随相对分子质量增大其收敛性减少，高相对分子质量的二甲基硅氧烷没有收敛性。

表1－5－11数据可构成E_{res}—E_{app}图，每种皮肤柔润剂都可根据其E_{res}和E_{app}找到它们的位置(图1－5－6)。E_{res}—E_{app}图是选择柔润剂有用的工具。

大多数的乳液和膏霜制品都含有皮肤柔润剂。对乳液柔润性有影响的不单是皮肤柔润剂，而且，还与乳化剂、增稠剂、表面活性剂、水相和香料有关，但柔润剂起着主要的作用。Brand把乳液的柔润性和单一柔润剂的数据相关性用于乳液产品设计。根据对市售化妆品乳液的评价，认为大多数乳液都有如下共同的柔润特性：

$$30<E_{app}<70 \quad 和 \quad 30<E_{rep}<70$$

这特性称为30/70 —30/70规律。典型产物的E_{res}和E_{app}值在图1－5－7中的小正方形内。Brand考察了德国市场，认为对乳液特性需求的$E_{res}-E_{app}$值较大。根据不同类型产品的要求，进一步地把E_{res}—E_{app}图中小正方形分成7个小区(图1－5－5)，这种区分也是人为的。世界各地区，由于民族习惯不同、气候差异和经济发展状况不同，对护肤化妆品特性要

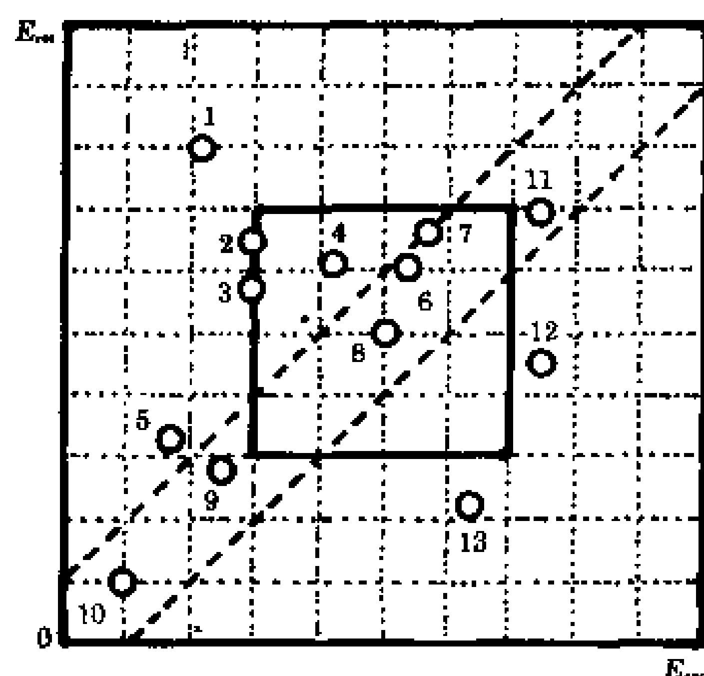


图 1-5-6 一些皮肤柔润剂E_{res}—E_{app}图

1—二聚酸二异硬脂酯　2—甘油三异硬脂酸酯
3—乙二醇二异硬脂酸酯　4—甘油三己酸酯/三癸酸酯(w=50/50)
5—鲸蜡　6—棕榈酸异丙酯
7—甘油三异壬酸酯　8—异硬脂酸异丙酯
9—油酸癸酯　10—白矿油
11—二聚酸二异丙酯　12—二甲基硅氧烷(η=35mPa·s)
13—肉豆蔻酸异丙酯

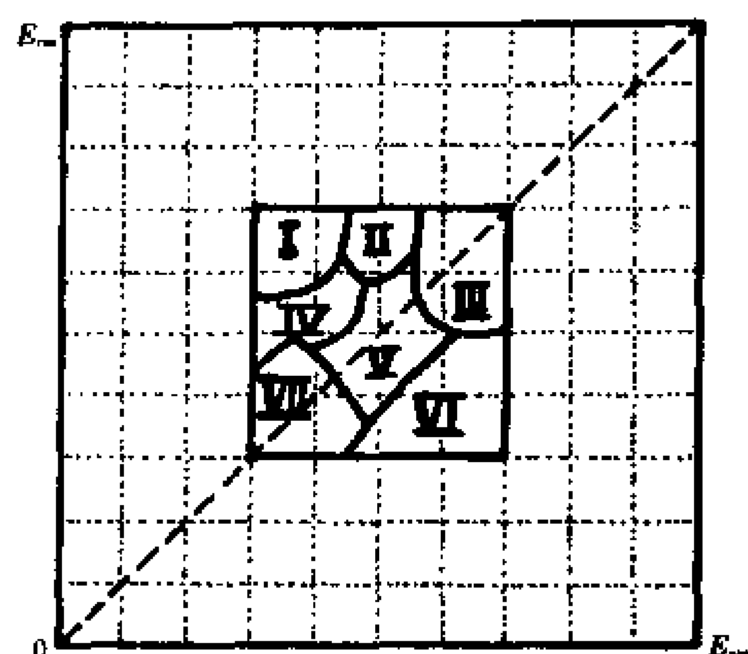


图 1-5-7 德国乳液产品E_{res}—E_{app}图

Ⅰ—护肤产品(强加脂)　Ⅱ—护肤产品(中等加脂)
Ⅲ—护肤产品(干爽)　Ⅳ—体用护肤品(加脂)
Ⅴ—体用护肤品(干爽)　Ⅵ—体用护肤品(干爽)
Ⅶ—清洁用产品

求有所不同。不同的国家和地区对各类护肤品E_{res}，E_{app}和$E_{res}-E_{app}$要求与图1-5-7所示有一些差别，但30/70 —30/70规律是可以普遍应用的，表1-5-13的数据和图1-5-6对指导我们配方设计是很有用的。

第五节　吸留性皮肤柔润剂

众所周知，几乎所有的油都能使粗糙的皮肤变得较为光滑，但只有那些具有吸留性的，在皮肤表面形成连续的油膜的油才能软化无弹性的角质层。角质层自其层下组织中吸收水分，并防止水分向外扩散。非吸留性的柔润剂不会改变水交换，角质层依然处于脱水状态。油性膜必须完全地吸留，以避免皮肤表面失水或至少部分保持表面的水分，延缓表层水分的减少，从而，引起角质层的再水合。

吸留性皮肤柔润剂主要包括：脂肪酸酯、多元醇脂肪酸酯、甘油三酸酯、脂肪酸、脂肪醇和脂肪醇聚氧乙烯醚、硅油、羊毛脂及其衍生物、蜡酯、烃油和烃蜡，以及磷脂。这些物质的性质已在第一章和第二章有关部分详细讨论过，下面只作简要的总结。

一、脂 肪 酸 酯

1. 直链脂肪酸酯

直链脂肪酸酯包括低碳醇(C_1～C_{10})的脂肪酸(C_{12}～C_{22})酯、高级脂肪醇的脂肪酸酯和C_4～C_8酸酯。低碳醇的脂肪酸酯都是低粘性的轻质油性物质，它在皮肤表面形成一层连续的、薄的、不油腻的、非粘性的油性吸着膜。在所有的柔润剂中，它的渗透性最好，能提高一

些物质如羊毛脂的渗透能力，另外，也降低了矿物油对皮肤的粘合力。这类脂肪酸酯因具高效溶剂作用，能使更多的羊毛脂和高熔点蜡存在于乳液的油相中。它广泛用于膏霜和乳液，其用量质量分数为2%～10%。

高级脂肪醇的脂肪酸酯，如鲸蜡－硬脂醇棕榈酸酯，它为蜡状的吸留性物质，也是优良的柔润剂。乳液用量质量分数为0.5%～2%，膏霜质量分数可高达5%。表1－5－14列出市售的直链脂肪酸酯和商品名。

表 1-5-14　　　　市售直链脂肪酸酯皮肤柔润剂和商品名

名　称	商 品 名(生 产 厂)
硬脂酸甲酯	Estol1482(Unichema),Excepearl MS(Kao)
硬脂酸丁酯	Priolube 1451(Unichema),Exceparl BS(Kao)
硬脂酸辛酯	Wickenol 156(Wickhen)
硬脂酸十三(烷)酯	Liponate TDS(Lipo)
C_{16}～C_{18}醇硬脂酸酯	Estol 1481(Unichema),Crodamol CSS(Croda)
硬脂醇硬脂酸酯	Liponate SS(Lipo),Exceparl SS(Kao)
油酸甲酯	Priolube 1400,1402(Unichema),Exceparl M－OL(Kao)
油酸丁酯	Priolube 1405(Unichema)
油酸辛酯	Exceparl O－OL(Kao)
油酸癸酯	Crodamol DO(Croda),Ceraphyl 140(Van Dyk)
月桂醇油酸酯	Exceparl L－OL(Kao)
油醇油酸酯	Exceparl OL－OL(Kao),Wickenol 143(Wickhen)
棕榈酸甲酯	Estol 1503(Unichema)
棕榈酸辛酯	Crodamol OP(Croda),Ceraphyl 368(Van Dyk)
C_{16}～C_{18}醇棕榈酸酯	Crodamol CP(Croda)
十四醇肉豆蔻酸酯	Crodamol MM(Croda),Liponate MM(Lipo),Ceraphy 1424(Van Dyk)
月桂酸甲酯	Estol 1502(Unichema),Exceparl ML－85(Kao)
辛酸甲酯	Exceparl MD(Kao)
十六醇辛酸酯	Trivent OC－16(S.Black)
辛酸十六烷基芳基酯	Luvitol EHO(BASF),Dragoco's PCL(Dragoco)
PPG－2－十四醇丙酸酯	Crodamol PMP(Croda)
油醇芥酸酯	Crodamol JJ(Croda),Dynacerin660(Hüls)
山嵛醇芥酸酯	Crodamol BE(Croda)
椰子油酸辛酯	Crodamol OC(Croda)
己二酸二乙酯	Exceparl DEA(Kao)
己二酸二辛酯	Crodamol DOA(Croda)
己二酸二油醇酯	Exceparl DOL－A(Kao)
琥珀酸二辛酯	Crodamol OSO(Croda)
苹果酸二辛酯	Ceraphyl 45(Van Dyk)
十三(烷)醇苯六甲酸三酯	Liponate TDTM(Lipo)
硬脂醇庚酸酯/辛酸酯	Crodamol W(Croda)

2. 含支链的脂肪酸酯

含支链的脂肪酸酯包括含支链的醇的脂肪酸酯和含支链的脂肪酸的酯。这类的脂肪酸酯大多数是属于爽型皮肤柔润剂。润滑性和透气性好，不感到油腻，有令人愉快的用后感。异硬脂酸及其衍生物的应用日益广泛，已成为一类优质的皮肤柔润剂。表1－5－15列出一些市售的含支链的脂肪酸脂和商品名。

表 1-5-15　　市售的含支链脂肪酸酯类的皮肤柔润剂和商品名

名　称	商　品　名(生　产　厂)
硬脂酸异丙酯	JA－FA(Jahres Fabrikker),Wickenol 127(Wickhen)
硬脂酸异丁酯	Estol 1476(Unichema),Lbulate(Lanaetex)
硬脂酸2－乙基己基酯	Excepar1 EHS(Kao),Proilube1458(Unichema)
异十六醇硬脂酸酯	Crodamol ICS(Croda),Ceraphyl 494(Van Dyk)
硬脂酸异十三烷基酯	Excepar1 TD－S(Kao)
十八酰硬脂酸辛基十二烷基酯	Ceraphyl 847(Van Dyk)
油酸异丙酯	Estol 1406(Unichema)
油酸异丁酯	Estol 1414(Unichema),Excepar1 IB－OL(Kao)
油酸异辛酯	Priolube 1414(Unichema),Wickenol 156(Wickhen)
季戊四醇四硬脂酸酯	Liponate PS－4(Lipo)
季戊四醇四油酸酯	Estol 1445(Unichema),Laponate PO－4(Lipo)
季戊四醇四山萮酸酯	Liponate PB－4(Lipo)
季戊四醇异四硬脂酸酯	Crodamol PTIS(Croda)
新戊二醇二油酸酯	Estol 1446(Unichema)
亚油酸异丙酯	Ceraphyl IPL(Van Dyk)
棕榈酸异丙酯	Excepar1 IPP(Kao) Crodamol IPP(Croda) Estol 1517(Unichema),Liponate IPP(Lipo)
肉豆蔻酸异丙酯	Estol 1541,1512(Unichema),Crodamol IPM(Croda)
月桂酸异丙酯	Crodamol IPL(Croda)
己二酸二异丙酯	Crodamol DA(Croda),Ceraphyl 230(Lipo)
异壬酸异壬酯	Wickenol 151(Wickhen)
异硬脂酸甲酯	Prisorine MIS(Unichema)
异硬脂酸异丙酯	Prisorine IPIS 2021(Unichema)
异硬脂酸(2－乙基己基)酯	Prisorine EHIS 203(Unichema)
异硬脂醇异硬脂酸酯	Prisorine ISIS 2039(Unichema)
异硬脂酸丙二醇酯	Prisorine PMIS 2034(Unichema)
异硬脂酸甘油酯	Prisorine GMIS 2041(Unichema)

二、多元醇脂肪酸酯

多元醇脂肪酸酯包括乙二醇、二乙二醇、聚乙二醇、丙三醇、丙二醇的单、双脂肪酸酯，山梨醇脂肪酸酯(司盘系列)和聚氧乙烯山梨醇脂肪酸酯(吐温系列)。这类物质，除聚乙二酸单硬脂酸酯外，都能形成蜡状的，不溶于水的吸着膜。多元醇脂肪酸酯不仅是有加脂作

用(Superfatting)的皮肤柔润剂，而且，是用途很广的一类非离子表面活性剂。它们的性质和应用详见第三章第四节中“酯类非离子表面活性剂”部分。

三、甘油三酸酯

甘油三酸酯在人体皮脂中的含量占30%质量分数以上。这个发现促进了它的应用。市售的化妆品使用的甘油三酸酯包括超精炼的植物油脂(详见第一章第四节)、精制的天然或合成的甘油三酸酯(详见第二章第三节)、乙氧基化蓖麻油和天然三甘酯(详见第三章第四节部分)。它是化妆品中使用较广的一类皮肤柔润剂，例如，一些超精炼的植物油脂(霍霍巴油、小麦芽胚油等)已在高档化妆品中广泛地使用。

四、脂　肪　酸

脂肪酸在人体皮脂中的质量分数也约为30%，脂肪酸中，只有硬脂酸和异硬脂酸才用于配制霜膏类产品。存在于产品中的硬脂酸是以硬脂酸皂(一般为钾、钠和三乙醇胺皂)乳化剂或(和)游离的硬脂酸(其用量质量分数为1%～10%，取决于膏体所需的粘度)的形式出现。硬脂酸用作增稠剂和柔润剂，具有轻度的吸着性，在皮肤表面形成一层干的、无油腻感的吸着膜，对皮肤有一定的柔润作用。脂肪酸的性质和应用详见第二章第一节。

五、脂肪醇和脂肪醇聚氧乙烯醚

脂肪醇，特别是十六醇和十八醇，广泛用于各类护肤制品，它能形成吸着膜，促进皮肤的水合作用。添加质量分数为0.2%这样低的量就能使皮肤感觉到明显的变化。异十六醇和异硬脂醇是干爽性的皮肤柔润剂，近年来，应用也日趋广泛。脂肪醇的性质和应用详见第二章第二节。

脂肪醇聚氧乙烯醚除兼有脂肪醇的一些特性外，还具有亲水性强，有较好的保湿作用，其亲水亲油性随它所含乙氧基量而变化。它也是很好的乳化剂和分散剂。

六、硅　　油

硅油包括聚二甲基硅氧烷、聚甲基苯基硅氧烷、环状甲基硅氧烷和聚醚聚硅氧烷共聚物(详见第一章第七节中“聚硅氧烷”部分)。这类吸留性的柔润剂是非极性的、抗水性的和惰性的。它们的吸着性比矿物油好，允许水气通过。可以认为是轻度的柔润剂，它们具有良好的润滑性，高的抗紫外线辐射的性能，良好的抗静电性和透气性，高的稳定性和安全性(无毒、无臭和无味)。在护肤制品中，改善皮肤的光滑性和弹性，改进乳液和膏霜的分散和铺展性。在护发制品中，使头发柔软，具有自然光泽。

七、羊毛脂及其衍生物

这类物质包括羊毛醇、羊毛脂肪酸、羊毛油、纯羊毛蜡、乙酰化羊毛脂、聚氧乙烯羊毛脂、氢化羊毛脂、聚氧乙烯羊毛醇醚、羊毛酸异丙酯、胆甾醇和各种羊毛脂吸收基等(详见第一章第七节)。羊毛脂及其衍生物在皮肤表面形成一层轻度吸着的光滑膜，延缓了皮肤表面层水分的挥发，使角质层再水合，起柔软皮肤，恢复弹性的作用，是一种很好的柔

润剂。一般用量质量分数不超过5%。

八、蜡　　酯

蜡酯包括精制的天然蜂蜡(详见第一章第五节)、聚乙二醇蜂蜡[PEG－6,PEG－8,PEG－12,PEG－20 Beewax (Unichema)]、合成蜂蜡[Syncrowax BB4,BB5,BB6 (Croda)]、合成鲸蜡十六醇棕榈酸酯[Estol EHL 3613(Unichema),Waxenol 816 (Wickhen)]等。这类蜡酯能在皮肤表面形成吸着性油膜,并且,具有增稠和乳化作用,能改善膏霜和乳液的触变性和铺展性,增加膏体的光泽。

九、烃油和烃蜡

这类物质包括各种粘度等级的白矿油、不同熔点的石蜡和凡士林(详见第一章第六节)。这是一类已长期使用的,典型的吸留性的皮肤柔润剂。它们形成的油膜,特别是凡士林形成的油膜透气性差。至今,它们仍然是使用最广的一类皮肤柔润剂。

近年来,出现了一些白矿油的替代物。它们的透气性和渗透性比白矿油好,具有白矿油相似的触感。它们包括硬脂酸十三(烷)酯、新戊四醇二辛酸酯/二癸酸酯和十三(烷)醇苯六甲酸三酯[Lipovol MOS－70(Lipo)];硬脂酸十三(烷)酯、十三(烷)醇苯六甲酸三酯和二戊四醇六辛酸酯/六癸酸酯(Lipovol MOS－130);二戊四醇六辛酸酯/六癸酸酯、十三(烷)醇苯六甲酸三酯、十三(烷)醇硬脂酸酯和新戊二醇二辛酸酯/二癸酸酯(Lipovol MOS－350)。

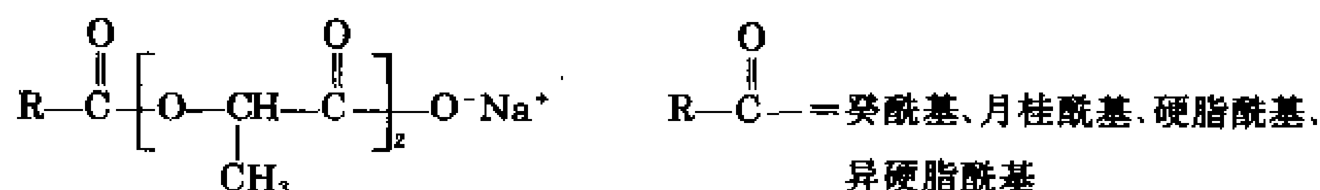
十、磷　　脂

磷脂包括卵磷脂和脑磷脂(详见第三章第六节)。工业豆油含有几乎等量的卵磷脂与脑磷脂,游离的豆油能增强卵磷脂的柔润和渗透效果。

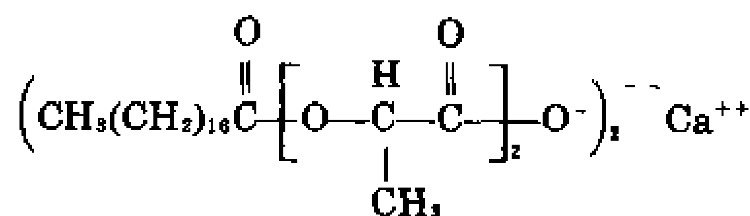
十一、几种新的皮肤柔润剂

1. 脂酰基乳酰乳酸盐(Acyl Lactylates)[25,26]

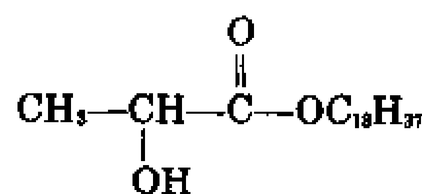
结构式



脂酰乳酰乳酸钠



硬脂酰乳酰乳酸钙



异硬脂醇乳酸酯

物理和化学性质　乳酸是人体表皮的天然保湿因素(NMF)中主要的水溶性酸类，乳酸钠是优良的保湿剂。脂酰乳酰乳酸盐和脂肪醇乳酸酯是亲油性改进乳酸的衍生物，同时，又具有保湿作用和加脂作用，构成一类多功能的皮肤油润剂，可用作保湿剂、加脂剂、增稠剂和乳化剂。它们可与大部分非离子和阴离子表面活性剂配伍。它们的物理和化学性质列于表1－5－16。

表 1-5-16　市售的Pationic系列(RITA)脂酰乳酰乳酸盐的物理和化学性质

名　　称	硬脂酰乳酰乳酸钠	异硬脂酰乳酰乳酸钠	硬脂酰乳酰乳酸钙
商品名	Pationic SSL	Pationic ISL	Pationic CSL
外观	淡褐色粉末	淡黄色或蜂蜜色粘液	淡褐色粉末
熔点范围t/°C	47～53	—	45～55
酸值	60～70	60～70	50～65
皂化值	210～235	205～225	192～230
色度(Gardner)	≤7	≤8	≤8
含钠或钙量w/%	4.0～5.0(含钠)	4.5～6.5(含钠)	4.3～4.8(含钙)
HLB值	6.5	5.9	5.0
pH值(w=2%水悬浮液)	5.95	6.30	4.90
表面张力r/mN·m^{-1}(w=0.1%水溶液)	33.34	26.28	37.00
溶解性	可分散于水和白矿油中，不溶于丙二醇和IPM	可分散于水中，可溶于白矿油、丙二醇和IPM	不溶于水，溶于白矿油，微溶于丙二醇，不溶于IPM
名　　称	月桂酰乳酰乳酸钠	癸酰乳酰乳酸钠	异硬脂醇乳酸酯
商品名	Pationic 138C	Pationic 122A	Patlac IL
外观	灰褐色蜡状固体	黄褐色粘液	淡黄色粘液
熔点范围t/°C	55～59	—	—
酸值	50～70	65～85	—
皂化值	175～205	235～265	—
色度(Gardner)	≤7	≤11	
含钠或钙量w/%	6.0～8.0(含钠)	6.5～8.5(含钠)	-
HLB值	14.4	11.3	10.3±1.0(需要的HLB值)
pH值(w=2%水悬浮液)	6.90	5.25	4.5
表面张力r/mN·m^{-1}(w=0.1%水溶液)	24.30	24.72	—
溶解性	微溶于水，室温下不溶于白矿油、丙二醇和IPM，加热后可溶解	微溶于水和丙二醇，不溶于白矿油，可溶于IPM	不溶于水，可溶于乙醇、白矿油和IPM

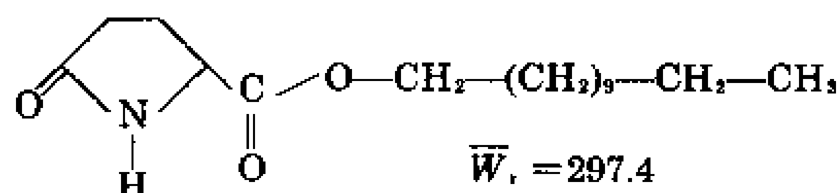
用途　脂酰基乳酰乳酸盐为多功能皮肤柔润剂，有保湿、加脂、增稠和乳化等作用，可降低矿物油的油腻感，能持续地保持光滑、愉快的滋润感。可用于膏霜、乳液、沐浴油和护发素等。

安全性　急性经口毒性LD_{50}(鼠)25g/kg，对皮肤和眼睛均无刺激，安全性高。

市售商品　Pationic SSL、ISL、CSL、138C、122A，Patlac IL(R.I.T.A.)。硬脂酰乳酸钙(日本，武藏野化学研究所)，硬脂酰乳酸钠(日本，日光化学品公司)。

2. 月桂醇吡咯烷酮羧酸酯[Lauryl PCA,商品名Laurydone(UCIB)][27]

结构式



物理和化学性质　市售的月桂醇吡咯烷酮羧酸酯(Laurydone)系乳白色粉末，带油性。熔点约为42°C，不溶于水，溶于丙二醇(2g/2ml)，溶于热乙醇(45°C，0.4g/10ml;60°C 0.5g/10ml)。月桂醇吡咯烷酮羧酸酯可用作O/W和W/O乳液的乳化剂，其HLB值8.6。它可与矿物油、合成油类和酯类配伍，形成稳定的乳液。乳液白色、带有珠光和丝一般的光泽。它是一种很好的皮肤柔润剂，经体外傅里叶变换核磁共振谱(NMR)的研究证实(即区分水和脂质的质子NMR峰)：它的润湿作用比丙二醇好，在涂敷后30min和60min，两者都引起皮肤水合作用稍有下降，但在2h以后，涂敷月桂醇吡咯烷酮羧酸酯的皮肤水合作用增加4%±1%，而涂敷丙二醇的皮肤水合作用仍为0;7h后，涂敷月桂醇吡咯烷酮羧酸酯的皮肤水合作用为3%±1%;24h后，仍为3%±1%，而涂敷丙二醇的仍为0。月桂醇吡咯烷酮羧酸酯有延迟和残留的润湿作用，保持皮肤水分的时间较长。此外，月桂醇吡咯烷酮羧酸酯可用作增稠剂，调节含AES香波的稠度；它还能抑制金色葡萄球菌的生长(最小抑制浓度MIC体积质量为0.0075g/100ml)，但对霉菌和酵母没有作用。

用途　它主要用作皮肤柔润剂，用于各类护肤膏霜和乳液，以及沐浴制品，其用量质量分数约为3%。也用于香波，作为调理剂和增稠剂。最新上市的赖氨酸PCA[Lysidon (Tri－K)]和精氨酸PCA(Argidone)也属这类皮肤柔润剂，它们除了对皮肤有柔润作用外，还会增加细胞载氧量，提高血液的功能。

安全性　急性经口毒性(鼠)LD_{50}＞2000mg/kg。皮肤刺激指数0.83(质量分数为10%丙二醇溶液)，眼睛刺激指数(48h，质量分数为10%丙二醇溶液)1.66，均属很低的刺激性，也不会引起皮肤过敏。

3. 鲸蜡醇聚氧丙烯(2)醚异壬基醇聚氧乙烯(7)醚羧酸酯[Cetyl PPG－2 Isodeceth－7 Carboxylate,商品名Velsan D8P－16(Sandoz)][28]

物理和化学性质　市售Velsan D8P－16是奶白色浆状液。相对密度约为0.96，HLB值10。不溶于水、乙醇和丙二醇，可分散于白矿油中，可溶于棉籽油等一些植物油中。它能降低脂肪类物质的油腻感，赋予皮肤光滑和柔软感觉。小量VelsanD8P－16对皮肤很有效。它具有乳化、加溶和分散作用，可使防晒剂[如二苯(甲)酮]加溶。

用途　它主要用作皮肤柔润剂，用于膏霜、乳液，沐浴制品和浴皂中。用于防晒制品，起着加溶剂、柔润剂和乳液稳定剂的作用，也可用作护发的调理剂和颜料分散剂。

安全性　急性经口毒性(鼠)5.00g/kg，无毒。一次性皮肤刺激(质量分数为20%水悬浮液)轻微。一次性眼睛刺激(质量分数为20%玉米油溶液)极轻微。

市售商品　Velsan D8P－16, D8P－3(Sandoz)。

4. 聚甘油甲基丙烯酸酯－丙二醇[Polyglycerylmetharylate and propylene glycol,商品名Lubrajel DV、CG、MS、TW、A、Oil(Guardian Laboratories)][29,30]

皮肤柔润剂按其溶解度差别可分成水溶性和油溶性两类。水溶性皮肤柔润剂在含水时有较好的润滑性和使皮肤平滑的作用，但在相对湿度低时，总会失水变干，留下一层不润滑的膜，在水分蒸发时，皮肤会有凉的感觉。油性皮肤柔润剂在皮肤上形成连续的油膜，受相对湿度影响较小，不会变干，但常有油腻感，有时会沾污衣服或床单。如果能设计合成一种皮肤柔润剂同时具有两类皮肤柔润剂的优点，并克服了它们的缺点，使一种制剂有多种功能，Lubrajel就是适应这一要求而设计合成的化合物。

物理和化学性质　市售的Lubrajel是无色透明的液体至粘胶，略有特征气味。pH值5.0～6.0，相对密度约为1.0～1.2。完全溶于水。有不同粘度等级的产品:DV　1100.0Pa·s，CG 350.0Pa·s,MS 320.0Pa·s,TW 320.0Pa·s,WA 225.0Pa·s,A 100.0Pa·s，Oil 0.8Pa·s。其粘度随温度变化很小。Lubrajel是一种水合聚合络合物。它的水合作用结合的水随环境的相对湿度而变化，但由于它是甘油酸钠与甲基丙烯酸反应生成的笼式结构的络合物，小量的丙二醇有稳定作用，这样笼式络合物可控制水合作用，它的结合水较难释放出来。在室温下，它长期暴露于空气中，也不会失水变干，可仍然保持其类凝胶的性质和润滑性。它没有油腻感，用湿布或湿海绵就可清洗干净。它是一种润湿剂和润湿平衡剂(moisture balancer)。

用途　Lubrajel是一种水基不干的水溶性皮肤柔润剂。无毒安全，广泛用作化妆品、医用和外科手术用的润滑剂，如输尿管头和直肠湿度的润滑剂。化妆品中，主要用于护肤制品，特别适用于凝胶类制品。

安全性　LD_{50}(鼠)5g/kg。不会引起急性(一次)皮肤刺激和过敏，不刺激眼睛，对粘膜组织也不会有刺激作用。

5. 四种含生物活性物的皮肤柔润剂[31]

表1－5－17列出四种含有合欢醇、合欢醇乙酸酯、泛醇三乙酸酯和其他酯类的皮肤柔润剂的组分，性质和用途(Induchem产品)。合欢醇又名法呢醇，即3,7,11－三甲基－2,6,10－十二碳三烯－1－醇。泛醇是前维生素B_5。

表 1-5-17　　四种含有生物活性物的皮肤柔润剂

商品名	Unitrienol T－27	Unitrienol T－272	Unibiovit B－33	Unibiovit B－332
组　分	合欢醇乙酸酯 合欢醇 泛醇三乙酸酯	PEG－12甘油月桂酸酯 PEG－36蓖麻油 合欢醇乙酸酯 合欢醇 泛醇三乙酸酯	油酸癸酯 合欢醇 亚油酸乙酯 合欢醇乙酸酯	PEG－12甘油月桂酸酯 PEG－36蓖麻油 合欢醇 亚油酸乙酯 合欢醇乙酸酯
外　观	黄色液体，油溶性	黄色液体，水溶性	黄色液体，油溶性	黄色液体，水溶性
性　质	具有使细胞再生作用的生物活性复合物，能使皱纹平滑，改善皮肤弹性，能增加皮肤水分，调节皮脂		具生物活性的复合物，能保持皮肤润湿，使皱纹平滑	
用　途	用作皮肤柔润剂，Unitrienol T－27和Unibiovit B－33; 用于乳液和膏霜，Unitrienol T－273和Unibiovit B－332; 用于水和水－醇体系护肤制品			

6. 两种复配的天然保湿因素组分[26,31]

表1－5－18列出Unimoist U－125(Induchem)和Ritaderm(R.I.T.A)两种复配天然保湿因素组分。

表 1-5-18　　两种复配的天然保湿因素的组分、性质和用途

商品名	Unimoist U－125	Ritaderm
组　分	甘油、尿素、糖类的水解产物、天冬氨酸镁 甘氨酸、丙氨酸、肌酸	凡士林、羊毛脂、吡咯烷酮羧酸钠、吐温－85
性　质	黄色液体，成分接近皮肤天然保湿因素的成分，保湿性和润滑性很好	淡黄色蜡状物，熔点范围42～48℃，酸值0.4～1.0，碘值3.0～10，皂化值8.0～15.0，羟值41.0～51.0，含水量质量分数为18.0%～28.0%，保湿性和润滑性良好，可与各种表面活性剂配伍
用　途	用于各种护肤膏霜和乳液、防晒制品，以及液体皂	适用于W/O和O/W膏霜和乳液，也可用作一些药膏的基质

参 考 文 献

〔1〕 Blank, I.H.: Emollients, in The Chemistry and Manufacture of Cosmetic, ed deNavarre, G., Vol. Ⅲ, 2nd edn,Continental Press, 1975, pp15～24

〔2〕 Barnett, G: Emollient Cream and Lotion, in Cosmetic Science and Technolog, ed Balsam, M.S, Vol.1, and edn, John Wiley & Sons, Inc, 1972, pp.27～44

〔3〕 Martin, M.R.: Skin, Water and Moisturization, Cosmetics & Toiletries, Vol.104, No.12, 41～51(1989)

〔4〕 Bernard, L: Dry Skin－Moisturizing and Emolliency, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.7,69～78(1992)

〔5〕 Alexander, P.: Emollients and Emolliency in Skincare Products, Manufacturing Chemist, Vol.63, No.3, 26～29(1992)

〔6〕 Alexander,P.,刘建平译:《皮肤柔润剂》，见《表面活性剂工业》1986(1),30～33页。

〔7〕 Peterson,R.D.:Ceramides,Cosmetis & Toiletries,Vol.107,No.2,45～49(1992)

〔8〕 Jass,H.E.and Elias,P.M.:The Living Stratum Corneum－Implications for Cosmetic Formulation,Cosmetics & Toilatries,Vol.106,No.10,47～53(1991)

〔9〕 deNavarre,M.G.:Humectants and Polyols in The Chemistry and Manufacture of Cosmetics,Vol.Ⅱ,2nd edn,van Nostrand Company,Inc,1992,pp.165～178

〔10〕 Wilkinson,J.B.and Moore,R.J.:Harry's Cosmeticology,7th edn,Chemical Pubishing Company,Inc,New York,1982,pp641～652

〔11〕 Trancik,R.J.and Maibach,H.I.:Propylene glycol:Irritation or sensitization? Contact Dermatimatitis,8,185(1982)

〔12〕 Andersen,K.E.and Storrs,F.J.:Hautreizungen durch Propylenglykol,Hautaurzt, 33,12(1982)

〔13〕 Washaw,J.G.and Herrman,F.:Studies of skin reactions to propylene glycol, J.invest.Derm.,19,423(1952)

〔14〕 Junge rmann,E.and Sonntag,NOV,eds:Glycerine,A key Cosmetic Ingredient,Marcel Dekker,Inc.,New York,1991

〔15〕 谢劲松编译:《甘油》,第1版,北京,轻工业出版社,1984。
〔16〕 Data Sheet,580CT Liponic EG－1, 281T Liponic EG—7,Lipo Chemicals,Inc.,1983
〔17〕 Data Sheet,681T Liponic 70NC,1282T Liponic 76－NC,Lipo Chemicals,Inc.,1983
〔18〕 Product Guide,Second Edition,Croda Chemicals Ltd,1989
〔19〕 Technical Bulletin,Lactic acid and Sodium Lactate,Croda Chemicals,Ltd.,1989
〔20〕 Desramé,M.:Lauryl PCA,Cosmotics & Toiletries,Vol.107,No.8,47～50(1992)
〔21〕 Alexander,P.:Assessing Emolliency,Manufacturing Chemist,Vol.63,No.4,26～27(1992)
〔22〕 Roehl,E.L.et al.:Isostearic Acid and Isostearic Acid Derivatives,Cosmetics & Toiletries, Vol.105, No.5, 79～87(1990)
〔23〕 Brand,H.M.and Brand－Garnys,E.E.:Practical Application of Quantitative Emolliency, Vol.107,No.7,93～99(1992)
〔24〕 Beece,B.and Deeds,D.:Image Analysis Used to Determine Moisturizer Efficacy, Cosmetics & Toiletries, Vol.107,No.7 81～82,1992
〔25〕 金郁静译:《硬脂酰乳酸钠》,见《日用化学工业译丛》,1991(1),39～40页。
〔26〕 R.I.T.A.公司:《化粧品衛浴用品配方设计者手册》,27～32页,1990年。
〔27〕 Desramé,M.:Lauryl PCA,Cosmetics & Toiletries,Vol.107,No.8 47～50(1992)
〔28〕 Technical Bulletin,Velsan D8P－16,Sandoz Chemicals,1991
〔29〕 Alfred,R.et al.:Polyglyceryl Metharylate:A Multifunctional Moisturizer,Drug & Cosmetic Ind.,Vol.148 No.5,54～56(1991)
〔30〕 Technical Brochure,Lubrajel－The water－based non－drying water－soluble lubricating Jelly,Guardian Laboratories,1991
〔31〕 Technical Booklet:Cosmetic raw materials and active ingredients,Induchem, 1991

第六章　杀　菌　剂

人类传染病的防治和食品、粮食、药品以及化妆品等的生产与保存，都与微生物感染、污染、霉烂有密切的关系。一个国家，人民的健康状况和卫生水平，在很大程度上取决于他们有效地控制微生物种群的能力。控制微生物的方法，可以是非常独特的，例如，利用提供药物以消除身体上某些微生物的感染；也可以是较为一般的，例如，个人、家庭、医院和其他公共场合的卫生措施。盥洗用品中有相当大的部分是用于个人日常卫生目的的，例如，牙膏、药皂、去头屑香波、除体臭剂、止汗剂和一些含药的化妆品等。这类产品兼有卫生和化妆的用途。它们都不同程度的含有杀菌剂，其作用主要是舒缓口臭、体臭和由于粉刺及冻疮等引起的轻度皮肤感染。这类制品称为个人卫生制剂，它与药物不可避免地会有部分交叉，其区别在于，药物是用于处理病态的情况，可能含有杀菌剂和其他药剂。含有杀菌剂的盥洗用品已有很长的历史，但直至1974年美国FDA才根据杀菌剂在肥皂和化妆品使用的情况，提出报告，建立了有关杀菌剂使用的法规，规定最大允许浓度，对其使用的安全性进行评价。

第一节　杀菌作用和杀菌剂[1]

杀菌作用是破坏微生物生命形式的作用，但未必致死有抵抗力的微生物孢子。杀菌作用与灭菌作用(sterilization)是有区别的，灭菌作用是破坏所有微生物生命形式的作用。在微生物学上，一个无菌的物体的含义是指没有活的微生物，灭菌作用是完全没有或破坏所有的微生物，而不应该有相对的含义。

杀菌剂(antiseptic或germicide)或杀微生物剂(microbicide)是致死生长着的微生物，但未必致死有抵抗力的微生物孢子的药剂。杀菌剂和消毒剂几乎是同样的，但杀菌剂通常用于所有的微生物种类，适合于任何用途。杀菌剂类似的术语杀细菌剂 (bactericide)、杀真菌剂(fungicide)、杀病毒剂(virucide)和杀孢子剂(sporicide)。它们分别属于致死细菌、真菌、病毒和孢子的药剂。它们应包括在杀菌剂的范畴内。在很多的化妆品文献中，把杀菌剂局限在使用于活的组织致死生长着的微生物的药剂，而把用于无生命物体上的杀菌剂称为消毒剂(disinfectant)。消毒是指破坏传染因子的过程。

卫生洗涤剂(sanitizer)是指微生物数量减少到公共卫生所要求的安全水平的化学药剂。它能致死99.9％生长着的细菌，它通常被用于无生命物质，一般用于牛奶场、食品厂的设备和器具，以及饭店的杯、盘和用具的日常处理。消毒过程将会产生清洁作用，但是，严格地说，清洁作用包含着消毒作用所不必包括的卫生条件。一般卫生洗涤剂是含杀菌剂的复配物。

防腐剂与杀菌剂不同，防腐剂是一种能破坏微生物或抑制微生物生长与活动来防止腐败或防止微生物生长和作用的物质。有些物质浓度小时可用作防腐剂，浓度大时用作杀

菌剂，两者之间有交叉部分。防腐剂问题将在下一章详细讨论。

一、灭菌效能的评价

灭菌剂种类很多，用途也是多方面。尽管也有一些实验技术能评估杀菌剂的灭菌效能，但并没有一个能够适用于评价所有已推荐应用的化学杀菌剂的简单微生物方法。因此，对每种具体的化学药剂，都要仔细地选用试验方法。这样获得的结果，才是有意义的、能重复的，在某种程度上讲，它才符合实际情况。判断一种杀菌剂的效力的最终标准是看它在实际使用时的性能。不过，一些定义的指标和实验方法还是很有实用价值的。

(一) 灭菌效能的几个指标

1. 杀灭率

指消毒处理杀灭微生物的百分率，可按下式计算：

$$杀灭率=\frac{原有微生物数量-处理后微生物数量}{原有微生物数量}\times 100\%$$

2. 灭活指数

灭活指数是说明在灭菌处理下，微生物减少的程度。其计算，根据实验结果，此处理后微生物存活个数去除原有微生物数，然后，将结果化为10的乘方以表示之。例如，有菌数10000000个，处理后只留下10个菌，则灭活指数为10^6，即是说每10个个体在处理过程中有10^{-6}的存活几率。消毒方法的灭活指数是与其杀灭率相对应的。灭活指数为10时，杀灭率为90%，为10^2时，杀灭率为99%，以此类推。

3. 酚系数

使用标准化的试验方法与菌株(如FDA试验法)作为对照物，测知被试消毒剂与对照消毒剂(酚)杀菌能力的差别，以对照消毒剂(酚)的杀菌能力为1，对比计算出被试消毒剂的系数。

$$被试消毒剂的酚系数=\frac{在规定时间被试药物的最高有效稀释度}{同样时间酚的最高有效稀释度}$$

酚系数越大，杀灭微生物的能力越强，酚系数一般多用于酚类药物的比较。

(二) 评价杀菌剂效力的实验方法

1. 琼脂稀释法(平板法)

加热熔化灭菌备用的普通琼脂18ml，加入2ml一定浓度的杀菌剂药液，混匀后，倒入灭菌平皿内，待凝。以划线法接种试菌，将琼脂平板置于37°C恒温箱内，培养24～48h，观察结果。如划处全部长菌，则可以认为该浓度杀菌剂无抑菌作用，如不长菌，则有抑菌作用。用不同浓度的一系列杀菌剂溶液试验，即可求得抑菌的最低浓度。

2. 肉汤稀释法(试管法)

取灭菌试管10支，排列于试管架上。第一管加肉汤1.5ml，其他各管均加1ml。于第一管内加入一定浓度的灭菌剂溶液0.5ml，混匀后取出1ml至第2管，再混匀后，取出1ml至第3管，如此类推至第9管混匀后，取出1ml弃去，第10管不加杀菌剂溶液作为对照试验。各管均加入1000倍稀释的肉汤菌悬浮液0.05ml，摇匀；将试管置于37°C恒温箱内培养18h，观察结果。

各管的杀菌剂溶液的稀释倍数如下：

管编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
药液稀释度	1:4	1:8	1:16	1:32	1:64	1:128	1:256	1:512	1:1024	菌液对照

经培养后，肉汤清澈透明者为无菌生长，如长菌则变混浊。以不长菌的最低浓度(即最高稀释倍数)为该药的抑菌浓度。

3. 酚系数测定方法

酚系数法是Rideal和Walker在1903年提出的，直至目前仍广泛使用。此法主要用于测定新药的杀菌效果，以作为杀菌剂筛选的依据。测定时，以酚为标准，将被试杀菌剂与之比较得出相对的系数。当今，采用的酚系数测定方法一般为FDA(美国食品药品管理局)法和ADAC(美国化学分析协会)法。各种方法不同之处主要是试验菌种不同和作用时间的差别，详细实验操作可参考有关文献。

二、正常人体常见的微生物

自然界中广泛存在着各种各样的微生物，因此，人类的体表以及和外界相通的腔道，如口腔、鼻咽腔、肠道、泌尿生殖道、眼结膜等，经常有微生物存在，其中一部分由于长期适应的结果，能长期以人体为宿主寄生在人体上述各部位，称为正常菌群，例如，大肠肝菌大量存在于肠道中；甲型链球菌常见于鼻咽部；表皮葡萄球菌常见于皮肤。在一般情况下，正常菌群与人体保持平衡，正常菌群之间也相互制约，所以，不会使人致病。有些正常的菌群甚至是维持人体健康所不可缺少的，如肠道中的大肠杆菌能合成维生素B和维生素K，经肠壁吸收，供机体利用。但是当机体机能减弱，如受凉、过度疲劳、电离辐射、大面积烧伤、患恶性肿瘤和慢性消耗疾病时，某些正常菌群，就可以引起疾病，这些细菌称为条件致病菌。有些正常菌群对某些细胞和组织有着特殊的亲和力。这些正常残留菌群用水洗涤是不容易除去的，只有用灭菌剂才能有效地清除。这些菌群在人体的头发、面部、腋下和腹股沟等繁殖最快；在经常暴露于空气和较干爽部位，如脚和手就相对的少一些。大部分残留正常菌群都分布在人体的表皮，其中的10%～20%是集中在头发滤泡、皮脂腺、脂质和上层角质化的表皮等。人体的皮肤、口咽和口腔常见的正常微生物见表1－6－1。

表 1-6-1　人体皮肤、口咽和口腔常见的正常微生物

部位	微生物	发生率/%
皮肤	表皮葡萄球菌	85～100
	金黄色葡萄球菌	5～35
	疮疱丙酸杆菌	45～100
	需氧棒状杆菌(类白喉)	55
口咽	表皮葡萄球菌	30～70
	金黄色葡萄球菌	35～40
	类白喉菌	50～90
	肺炎链球菌	0～50
	α和非溶血链球菌	25～99
	粘膜炎布兰汉氏球菌	10～97
	副流感嗜血菌	20～35

续表

部位	微生物	发生率/%
口腔 (唾液和牙表面)	表皮葡萄球菌	75～100
	金黄色葡萄球菌	普遍
	温和链球菌和其他α溶血球菌	100
	唾液链球菌	100
	消化链球菌	主导
	产碱韦荣氏球菌	100
	乳酸杆菌	95
	衣氏放线菌	普遍
	流感嗜血菌	25～100
	脆弱拟杆菌	普遍
	产黑色素拟杆菌	普遍
	口腔拟杆菌	普遍
	具核梭杆菌	15～90
	白色念珠菌	6～50
	齿垢密螺旋体和文氏密螺旋体	普遍

三、杀菌作用的机理[2,3]

杀菌剂对微生物的作用过程，首先，杀菌剂药物分子与胞外膜相接触，进行吸附，药物分子穿过细胞膜进入原生质内，然后，在各个作用部位发挥药效，阻碍细胞繁殖或将细胞杀死。

正常的生活细胞含有众多的酶系，这些酶系担负着整个代谢过程。半透膜(细胞膜)维持着细胞内含物的整体性。这种膜有选择性地控制着细胞和其外部环境之间的物质交换，它也是某些酶促反应的场所。细胞壁除了参与某些生理过程之外，还为细胞提供了一个保护性包被。在这些方面的任何损伤，都可能会导致细胞死亡的变化。细胞存在着许多可能损伤位点，一种作用因子或多种作用因子都会引起这种损伤。这些可能损伤的位点就是杀菌的作用部位(或称靶子)。表1－6－2列出化学药物抗微生物作用的机制。表1－6－3列出各种杀菌剂的作用机制。

表 1-6-2　　化学药物抗微生物的作用机制

细胞内的靶子 (作用部位)	化学药剂	选择性 (作用范围)
细胞成分(核酸、蛋白质、细胞膜)	酒精、烷基化剂、卤素	小(广)
细胞膜	缩二胍、苯酚、季铵化合物、两性表面活性剂、抗菌素(多粘菌素、聚烯)	中等
硫醇酶、辅酶叶酸合成或利用	有机金属化合物	中等
	对氨基水杨酸、亚胺基嘧啶、黄酰胺、甲氧卞氨嘧啶	高(窄)
核酸合成	吖啶、抗菌素(放线菌因素、力复霉素)	中等
蛋白质合成	抗菌素(氨基糖苷、红霉素、四环素、泰乐霉素、林肯霉素)	高(中等)
细胞壁合成	抗菌素(杆菌肽素、头孢子菌素、噁唑菌素、青霉素、万古霉素)	高(窄)

表 1-6-3　　各种杀菌剂的作用机制

杀菌剂	作用机制
酒精	使蛋白质变性，溶菌，阻碍代谢机能
苯酚	破坏细胞膜，与蛋白质发生反应
卤素	氧化，破坏酶蛋白、核蛋白的SH基
甲醛	与酶蛋白及其他的活性基发生反应，对细胞膜产生作用
戊二醛	阻碍核酸和蛋白质的合成，损伤细胞膜
环氧化物	与核酸成分发生反应
β-丙酸内酯	破坏细胞膜，与核酸成分发生反应
季铵盐	损伤细胞膜，使酶蛋白变性
双氯苯双胍己烷	抑制酶功能，损伤细胞膜，使蛋白质、核酸沉淀
双酚	损伤细胞膜
银	损害电子传递系统，损伤细胞膜，与DNA结合
聚六亚甲基缩二胍	使细胞质沉淀，损伤细胞膜

四、理想杀菌剂的特性

迄今为止，还没有一种杀菌剂，能对任何一个或所有的目的来说都是最好的、最理想的。鉴于杀菌剂使用条件的不同和作用方式的差异，以及要杀灭的微生物种类多样性，对于评价现有杀菌剂和研制新的杀菌剂来说，提出理想杀菌剂要求，仍是有帮助的。一般杀菌剂只能在不同程度上符合下列理想杀菌剂特性的要求。

① 抗菌活性。这是首要条件。这些化学制品在低浓度时应有广谱的抗微生物活性。

② 可溶性。物质必须溶于水或其他溶剂，并能达到实际使用的有效浓度。

③ 稳定性。在贮存中，该物质的变化应是极小的，并且不应该导致杀菌作用的明显丧失。

④ 对人和其他动物无毒。理想的化合物，对微生物的致死量应对人和其他动物无害。在化妆品和洗涤用品使用的杀菌剂，应在使用浓度下，不会引起皮肤刺激和过敏，不会有积聚作用。

⑤ 配伍性不与制剂中的其他物质发生作用，能很好地配伍，形成均匀的制剂。

⑥ 渗透力。应具有一定的渗透力。在化妆品和洗涤用品使用的杀菌剂，就要综合考虑其刺激作用与渗透性的平衡。

⑦ 无臭或低臭，最好具有除臭能力。要与产品使用的香精配伍，产生使人愉快的气味。

⑧ 无腐蚀作用。不会腐蚀容器，特别是气雾剂类的制品(铝或铁的容器)。

⑨ 无污染性。不污染环境，包括不污染织物。

⑩ 可利用性。该化合物应能适于大量的使用，而且，价格便宜。

实际应用时，情况很复杂，某些类型的化合物用于这个方面特别有效，而用于其他方面时则可能收效很少，甚至毫无价值。在选用杀菌剂时，应考虑到使用的目的，要求被杀的微生物类型和特性、产品的剂型和使用的条件以及安全性等。

第二节　杀菌剂的分类及其种类

杀菌剂的种类繁多，使用的目的也多种多样，它可按照使用管理法规分类，也可按化学结构进行分类，但无论何种分类方法都是不完善的，各有其优缺点。杀菌剂的用途方面，有医用消毒剂、公共卫生用消毒剂和工业杀菌剂。化妆品中使用的杀菌剂包括疗效化妆品使用的杀菌剂，化妆品生产过程的机械、器皿、容器和工厂环境消毒的杀菌剂。在我国《化妆品卫生标准》中，没有专门列出化妆品组分中使用的杀菌剂，而包括在"化妆品组分中限用物质表"和"化妆品组分中限用防腐剂表"中。有一些消毒用杀菌剂和工业杀菌剂列入"化妆品组分禁用物质表"中，即不能直接添加于化妆品内。本章主要讨论化妆品工业使用的杀菌剂，对工业用的杀菌剂只作一般性的简述。按照杀菌剂的化学结构可分为下列各类:

① 酚及其衍生物杀菌剂。
② 卤素系杀菌剂。
③ 过氧化物类杀菌剂。
④ 醇类杀菌剂。
⑤ 醛类杀菌剂。
⑥ 季铵盐类杀菌剂。
⑦ 两性表面活性剂。
⑧ 酸和碱类杀菌剂。
⑨ 染料类杀菌剂。
⑩ 气体杀菌剂。
⑪ 其他有机类杀菌剂。

下面各节着重对①、⑦和⑫三类杀菌剂进行讨论，其他各类不列项讨论。

一、酚及其衍生物杀菌剂

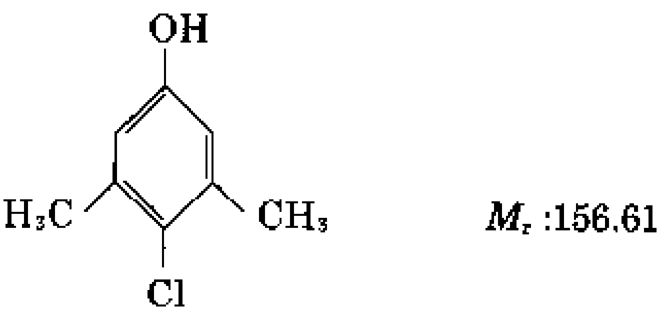
酚类杀菌剂是杀菌剂中种类较多的一类化合物，也是最早使用的消毒杀菌剂之一，它的消毒杀菌能力被用作比较的标准。其杀菌作用的机制为: 高浓度下可裂解并穿透细胞壁，使菌体蛋白质凝集沉淀;低浓度下，或较高相对分子质量的酚类衍生物可使氧化酶、去氢酶、催化酶等细胞的主要酶系失去活性;减低溶液的表面张力，增加细胞壁的渗透性，使菌体内含物逸出;溶于细胞壁的脂质中，与蛋白质的氨基起反应;其衍生物中某些烃基与卤素，有助于降低表面张力。

酚类杀菌剂的优点是: 性质稳定，生产流程较简易，对大多数物品的腐蚀性轻微，使用浓度下对人基本无害。其缺点是: 有特殊气味，部分人员不能接受;杀菌力有限，不能用作杀菌剂;对皮肤有一定的刺激性;长期浸泡可使纺织品变色，并可损坏橡胶物品。酚类物质的作用，既可以是杀菌，又可以是抑菌，这取决于使用浓度。细菌芽孢较之营养细胞的抗药性要强些。有些酚类化合物是高效杀真菌剂。在碱性pH条件或有机质的存在下，均可降低酚类化合物的抗微生物活性。低温以及肥皂的存在，也会降低其抗微生物活性。苯酚和

混合甲酚[即来苏儿(Lysol)]是使用最早的消毒杀菌剂，但为了增加杀菌能力，减少毒性和对皮肤刺激性，人们曾以酚为基础，研究合成了大量的酚衍生物。现今，苯酚和甲酚已被大量的酚的衍生物杀菌剂所代替。

1. 4－氯－3,5－二甲苯酚(4－Chloro－3,5－xylend，或p－Chloro－m－xylenol，CTFA名Chloroxylenol，简写PCMX)[4~9]

结构式　C_8H_9ClO



M_r :156.61

物理和化学性质　PCMX是属卤代酚型化合物，它是由3,5－二甲基酚氯化制成。市售的PCMX为无色结晶，微有酚的气味，能随水蒸气挥发。熔点115～116℃，沸点246℃。20℃时1g能溶于3L水中，在热水中溶解增大;能溶于1份0.95g/ml的醇、醚、苯、萜烯和不挥发性油类;溶于碱的溶液。在热水中稳定。在较宽的pH值范围有较高的抗菌活性。与很多阳离子和非离子表面活性剂不配伍，导致失活。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1} ①	MIC/μg·ml^{-1} ②
金黄色葡萄球菌(Staphylococcus aureus)	250
大肠埃希氏菌(Escherchia coli)	1000
肺炎克雷伯氏菌(Klebsiella Pneumoniae)	500
绿脓杆菌(Pseudomonas aeruginosa)	1000
荧光假单胞菌(Pseudomonas fluorescens)	1000
洋葱假单胞菌(Pseudomonas cepacia)	1000
白色念珠菌(Candida albicans)	2000
黑曲霉菌(Aspergillus niger)	2000

注: ① CFU: 菌株生长单位(Colony Forming Unit)

② MIC: 最小抑菌浓度，用系列稀释试验，培养24h和72h。抗菌效力约为酚的60倍，也比对－氯间甲苯酚强

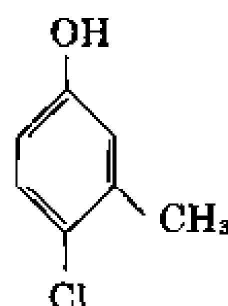
毒理学评价　一次皮肤刺激试验: 刺激性比苯酚和甲酚低。豚鼠致敏试验: 非致敏原。PCMX已列入英国药典(1976年版)，并已在美国环保局(EPA)、食品和药物管理局注册，美国OTC评判组定为安全(第一类)。我国已列入《化妆品组分中限用防腐剂表》中(序号56)，化妆品中最大允许浓度质量分数为0.2%。文献[7~8]报道质量分数为1%PCMX凡士林油膏的贴敷试验表明，有刺激性反应的情况。其评估致敏频度为3(EFS，EFS＝1时，致敏原;EFS＝2，可能致敏原;EFS＝3，弱致敏原;EFS＝4，极弱致敏原)。

应用　用作蛋白质溶液、护发素、硅氧烷乳液和儿童用化妆品的防腐剂。欧共体(EEC)规定最大允许浓度(以质量分数计): 卫生皂0.5%，祛臭皂2%。

市售商品: Ottasept (Ottawa Chemical Divison of Ferro Corp);Nipacide PX (Nipa)。

2. 4－氯－3－甲酚(4－Chloro－3－methylphenol, CTFA名*p*－Chloro－*m*－cresol，简写PCMC)

结构式C_7H_7ClO



M_r:142.58

物理和化学性质 PCMC是属卤代酚型化合物。市售的PCMC是无色的双晶型结晶或白色粉末。纯的PCMC是无气味的或很低气味的。熔点55.5°C(有报道66～68°C)，沸点235°C。20°C时1g能溶于250ml水中，在热水中溶解更多;易溶于乙醇、苯、乙醚、丙酮、氯仿、石油醚、不挥发性油、萜烯和碱的水溶液。最佳使用的pH范围：在酸性介质中活性比在碱性介质中大。遇光或与空气接触，其水溶液会变黄。非离子表面活性剂存在会部分失活，遇铁盐会变色。

抗 菌 谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	MIC/$\mu g \cdot ml^{-1}$
金黄色葡萄球菌	625
大肠埃希氏菌	1250
肺炎克雷伯氏菌	625
绿脓杆菌	1250
荧光假单胞菌	1250
白色念珠菌	2500
黑曲霉菌	2500

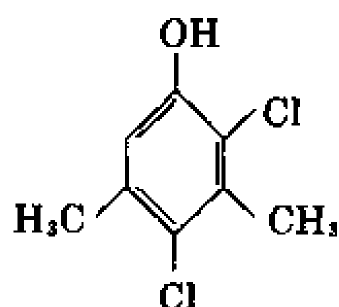
毒理学评价 急性经口毒性(鼠)LD_{50}约为4g/kg，豚鼠致敏试验：非致敏原。也有文献[10～12]报道PCMC引起接触性致敏。其评估致敏频度EFS＝3(弱致敏原)。

应用 用于蛋白质香波和婴儿化妆品防腐剂，使用浓度质量分数为0.1％～0.2％。EEC最大允许浓度质量分数为0.2％。我国GB7916—87未列出PCMC，但有4－氯－2－甲苯酚(防腐剂表序号55)，最大允许用量质量分数为0.2％。

市售商品 Nipa PC (Nipa);Ottafect (Ottawa)。国内生产厂：北京化工厂。

3. 2，4－二氯－3，5－二甲苯酚(2，4－Dichloro－3,5－xylenol, CTFA名Dichloro－*m*－xylenol，简写DCMX)

结构式 C_7H_7ClO



M_r:191.06

物理和化学性质　DCMX是属卤代酚型化合物。市售的DCMX为白色晶状粉末，能随水蒸气蒸发。熔点34～37°C，沸点250～255°C，相对密度约为1.202。常温下1g能溶于5L水中。溶于丙酮、苯、四氯化碳、乙醇、乙酸乙酯和甲醇。它与非离子表面活性剂、季铵盐和蛋白质不配伍。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	MIC/$\mu g \cdot ml^{-1}$
金黄色葡萄球菌	10
大肠埃希氏菌	1000
肺炎克雷伯菌	1000
绿脓杆菌	1000
白色念珠菌	1000
黑曲霉菌	1000

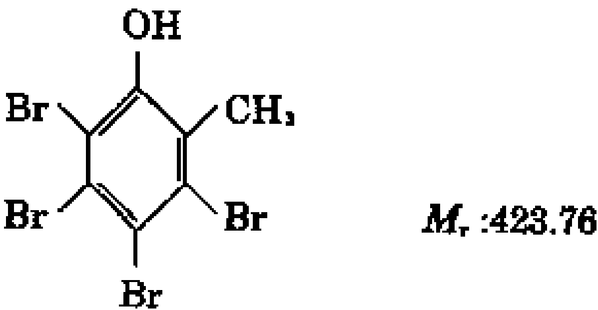
毒理学评价　与PCMX相近。

应用　用于婴儿化妆品和肥皂;EEC最大允许浓度质量分数为0.1%。我国GB7916—87最大允许用量质量分数为0.1%。DCMX亦可用于其他工业，用作杀菌剂和防腐剂。

市售商品　Nipacide DX (Nipa);Ottacid 4 (Ottawa)。

4. 四溴邻甲苯酚(3,4,5,6－Tetrabromo－o－cresol)[5]

结构式$C_{10}H_{14}O$



M_r:423.76

物理和化学性质　四溴邻甲苯酚是属酚类的衍生物，它是由邻甲苯酚溴化后制得的。市售四溴邻甲苯酚为白色至浅黄色晶状粉末。熔点205～208°C，有类似甲酚的气味。实际上它是不溶于水，溶于乙醇和碱金属氢氧化物。在0.75g/ml乙醇和0.60g/ml异丙醇中的溶解度为0.01g/ml。最佳使用的pH范围：4～4.5。在室温下，无光照时稳定，可短时间加热至50°C。与非离子表面活性剂和铁盐不配伍，会引起失活。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	MIC/$\mu g \cdot ml^{-1}$
金黄色葡萄球菌	2.5
大肠埃希氏菌	1250
肺炎克雷伯氏菌	1250
绿脓杆菌	2500
荧光假单胞菌	1250
洋葱假单胞菌	1250

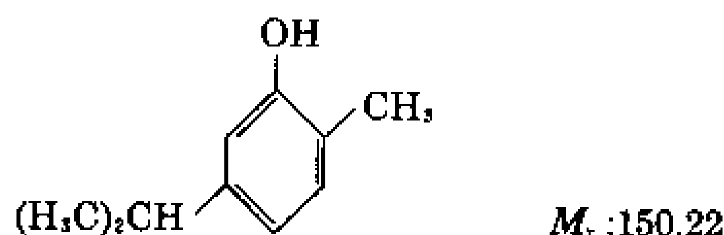
毒理学评价[13]　急性经口毒性: LD_{50}(鼠)1.1g/kg，LD_{50}(小鼠)0.8g/kg;亚慢性毒性:小鼠经口服用药(0.6ml　0.03g/ml油的溶液)9天后没有显示有毒性作用。鼠经口服用药(2ml　0.03g/ml油的溶液)6天后没有显示有毒性作用。一次皮肤刺激试验: 对皮肤和粘膜有刺激作用，在使用浓度下无刺激作用。兔眼睛刺激试验: 无刺激作用。人体皮肤试验:无刺激作用。

应用　EEC最大允许浓度(以质量分数计): 祛臭剂0.3％，香波0.5％～1.0％。用作杀(真)菌剂。我国GB7916－87防腐剂表(序号31)规定化妆品中最大允许浓度质量分数为0.3％。

市售商品　Ottacid 4 (Ottawa)。

5. 4－异丙基邻甲苯酚(Isopropyl－*o*－cresol, Carvacrol)[5]

结构式　$C_{10}H_{14}O$



物理和化学性质　Carvacrol是由α－蒎烯用次氯酸*t*－丁酯反应制得的。市售商品是无色液体，带有百里(香)酚的气味，能随水蒸气蒸发。熔点0～3°C，沸点117～120°C，相对密度(20°/4°C)0.976，折光指数(20°C)1.523。不溶于水，可溶于乙醇、苯和氯代烃等。

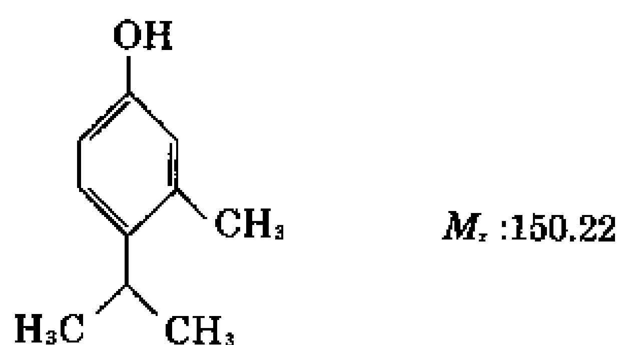
抗菌谱　具有广的抗菌谱。

毒理学估价　急性经口毒性(兔)LD_{50}100mg/kg。

应用　化妆品中使用浓度质量分数为0.1％。可用作消毒剂和药品的抗真菌剂。

6. 4－异丙基－3－甲酚(4－Isopropyl－3－methyphenol)[5]

结构式　$C_{10}H_{14}O$



物理和化学性质　市售4－异丙基－3－甲酚是无色或白色粉末，或白色针状结晶，无气味。熔点110～113°C。在26～28°C的溶解度(以质量分数计): 乙醇36％、异丙醇50％、乙二醇3.5％，丙二醇8％，甘油0.1％，水0.03％～0.04％。与非离子表面活性剂和季铵盐不配伍。

毒理学评价　急性经口毒性(鼠)LD_{50}　5g/kg，急性腹膜内毒性(鼠)LD_{50}　0.47g/kg。一次皮肤刺激试验: 不会引起皮肤刺激和炎症。

抗　菌　谱

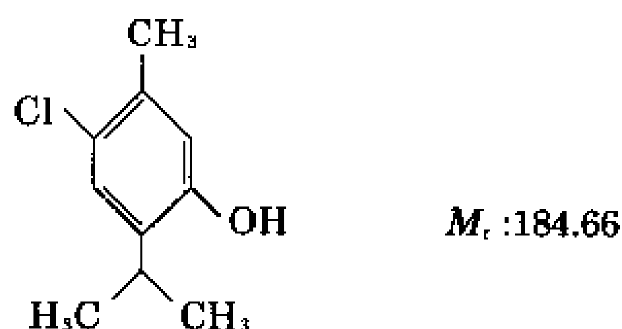
试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}
枯草杆菌(Bacillus subtilis)	200
金黄色葡萄球菌	200
溶血性链球菌(Streptococcus haemolyticus)	100
大肠埃希氏菌	60
肺炎克雷伯氏菌	100
绿脓杆菌	200
荧光假单胞菌	100
洋葱假单胞菌	200
白色念珠菌	100
小胞子菌属(Microsporium japonicum)	100
啤酒酵母菌(Saccharomyces cerevisiae)	100
黑曲霉菌	100
米曲霉菌(Aspergillus oryzae)	50

应用　用作局部药物的活性剂。EEC最大允许浓度质量分数为0.1%、GB7916—87防腐表(序号33)化妆品中最大允许浓度质量分数为0.1%。

市售商品　Biosol (Osaka Kasei, Japan)。

7. 氯代百里酚(6－Chloro thymol,或6－Chloro－4－isopropyl－1－methyl－3－phenol)[5]

结构式　$C_{10}H_{13}ClO$



M_r:184.66

物理和化学性质　市售氯代百里酚是无色结晶粉末，带有特征气味。在常温下，1g溶于1000ml水中、0.5ml乙醇。最佳使用pH范围4～8。与非离子表面活性剂不配伍。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}
金黄色葡萄球菌	500
大肠埃希氏菌	1000
肺炎克雷伯氏菌	1000
绿脓杆菌	1000
黑曲霉菌	1500
白色念珠菌	2000

百里酚和氯代百里酚都可用作局部抗真菌剂，主要以喷粉形式处理表面的真菌传染。它们对粘膜有较强烈的刺激。在卤代百里酚中，碘代百里酚杀菌能力最强，溴、氯和氟代百里酚依次减弱。它们的丙二醇溶液有很强的抗真菌活性，如致病的大芽胞发癣菌和白色念珠菌等。

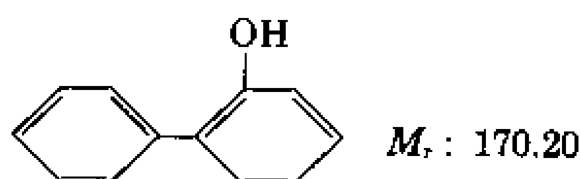
毒理学评价　一次刺激试验：刺激粘膜。

应用　主要用作杀菌剂。化妆品用作防腐剂，一般使用浓度质量分数为0.1%。

市售商品　KM6 (Gerbstoffchemie Margold Griesheim)。北京化工厂。

8. 邻苯基苯酚(*o*－Phenylphenol, 2－Hgdrobiphenol, 简称OPP)[5,14]

结构式　$C_{12}H_{10}O$



物理和化学性质　市售OPP是白色片状或针状结晶，稍有特殊气味。熔点58～60°C，沸点286°C，145°C(1.87kPa)。相对密度(25°/4°C)1.213。几乎不溶于水，可溶于氢氧化钠溶液，也可溶于乙醇、乙醚、丙酮和苯。它的钠盐回水合物(g/100g溶剂)的溶解度：水122、甲醇138、丙二醇28。它可随水蒸气挥发。它的最佳使用pH值：钠盐饱和溶液pH12.0～13.5。它与非离子表面活性剂、羧甲基纤维素、聚乙二醇、季铵盐和蛋白质不配伍。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	MGC/μg·ml^{-1}*	MIC/μg·ml^{-1}
金黄色葡萄球菌	625	100
大肠埃希氏菌	1250	500
肺炎克雷伯氏菌	1250	500
绿脓杆菌	1250	1000
白色念珠菌	125	50
黑曲霉菌	125	50

* MGC：最小灭菌浓度(minimal germicidal concentration)，悬浮液试验，接触24h和72h

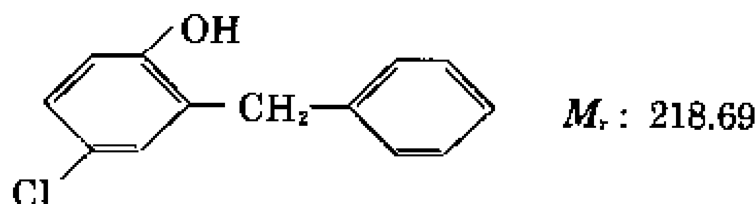
毒理学评价　急性经口毒性(鼠)：LD_{50} 2.48g/kg，亚慢性毒性(鼠)：200mg/d·kg体重邻苯基苯酚，32天后未发现有毒性。慢性毒性：质量分数为0.2%邻苯基苯酚溶液加至饲料中，经2年未产生毒性作用。有报道[14]邻苯基苯酚能引起光致敏。它的EFS＝3(很少致敏原)。

应用　化妆品中最大允许浓度(以质量分数计)：EEC0.2%。我国GB7916—87 0.2%(苯酚)。可用作灭菌剂和抗真菌的制剂，也可用作柑桔类水果的防腐剂。

市售商品　Dowicid 1 (Dow)。

9. 4－氯－2－(苯甲基)酚[4Chloro－2－(phenylmethyl)phenol，或Chlorophene][5]

结构式　$C_{13}H_{11}ClO$



物理和化学性质　市售4－氯－2(苯甲基)酚是无色结晶，有特殊气味。熔点48.5°C。溶解度(以质量分数计(25°C)：水0.007%，丙二醇80%，异丙醇85%，乙醇(ϕ＝70%)87%。它不与非离子表面活性剂、季铵盐和蛋白质配伍。

抗菌谱　它和其他含氯高的化合物相似，只有较窄的抗菌谱，它对革兰氏阳性细菌有效。

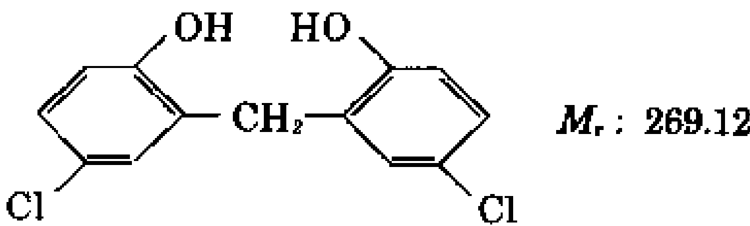
毒理学评价　一次皮肤刺激试验：不刺激皮肤。

应用　化妆品中用作防腐剂，最大允许浓度(以质量分数计)：EEC0.2%。也可用作消毒剂。

市售商品　Santophen 1(モンサント社，日本)。

10. 双氯酚　[Dichlorophene，或2，2′－methylen－*bis*(4－chlorophenol) (2,2′－甲撑－双(4－氯苯酚)][5,16~17]

结构式　$C_{13}H_{10}Cl_2O_2$



物理和化学性质　市售的双氯酚是白色结晶。熔点177～178°C。几乎不溶于水，1g能溶于1g乙醇(w＝70%)中。溶于乙醚，微溶于甲苯。灭菌较佳的pH范围5～6，但在pH6或7时抑菌作用较pH8时差[15]。吐温－80是双氯酚的消解剂；血清和牛奶能明显压抑双酚衍生物的抗菌活性，但很低的浓度仍具有抑菌特性。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}
金黄色葡萄球菌	3
大肠埃希氏菌	3
变形杆菌(Proteus Vulgaris)	3
肺炎克雷伯氏菌	3
绿脓杆菌	300
白色念珠菌	30
黑曲霉菌	100
点青霉菌	100

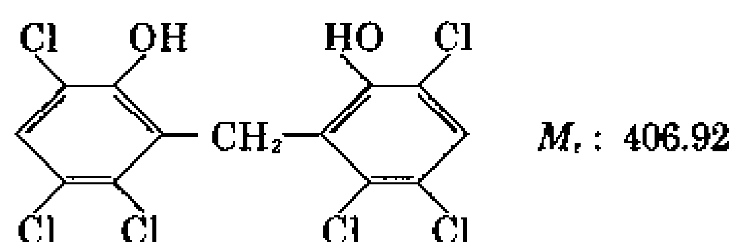
毒理学评价　急性经口毒性：LD_{50}(鼠)1.2g/kg、LD_{50}(小鼠)2.69g/kg。有引起光致敏的报道[16,17]

应用　化妆品中最大允许浓度(以质量分数计)：EEC 0.2%，GB7916—87 0.2%；肥皂中最大允许浓度为1%。产品标签上必须说明含有“双氯酚”。

市售商品　G－4(Sinder Corp);Preventol GD (Bayer)。南京六合县第二化工厂。

11. 六氯酚(Hexachlorophene,　2,2′－Dihydroxy－3,3′,5,5′,6,6′－hexachloro－diphenl methane)

结构式　$C_{13}H_6Cl_6O_2$



物理和化学性质　市售六氯酚是白色或微黄色结晶性粉末。熔点164～165℃。无气味或微带苯酚气味。实际上不溶于水，溶于乙醇、丙二醇、聚乙二醇、橄榄油、棉籽油、丙酮、醚、氯仿和稀碱液。最佳杀菌的pH5～6，抑菌可至pH＝8。与吐温系列不配伍。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}
金黄色葡萄球菌	0.5
大肠埃希氏菌	12.5
肺炎克雷伯氏菌	12.5
绿脓杆菌	250
荧光假单胞菌	250
洋葱假单胞菌	250
白色念珠菌	1000
黑曲霉菌	300
点青霉菌	300

杀菌的最佳pH范围5～6;1000mg/kg在1～10min内可杀灭金黄色葡萄球菌。抑菌作用在pH8较在酸性时为高。

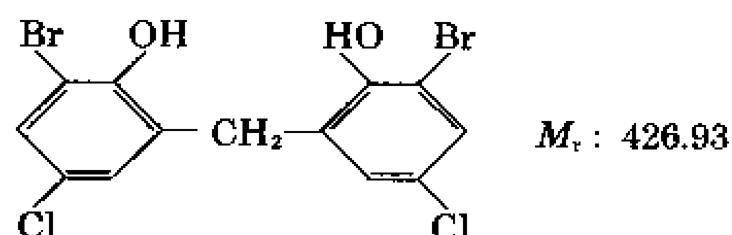
毒理学评价　急性经口毒性(鼠): LD_{50} 59mg/kg。有高的吸附—回吸系数，在角质层中积聚。可能对人类会引起神经毒性，没有致突变性和致畸性。详见有关文献[7,17,19,20]。

应用　EEC和GB7916—87规定化妆品中最大允许浓度质量分数为0.1％，不用于3岁以下的儿童用品和个人卫生用品。使用时在产品标签中必须说明“含六氯酚，3岁以下儿童禁用”。在规定用量范围内，六氯酚还是安全的，它的EFS＝4(极少致敏原)。六氯酚主要用于药皂、药用香波、祛臭剂等。六氯酚也是典型的防止传染病的消毒剂。

市售商品　G11(Givaudan)。上海大众制药厂生产。

12. 3,3′－二溴－5,5′－二氯　2,2′－二羟基二苯甲烷[3,3′－Dibromo－5,5′－dichloro－dihydroxy－diphenylmethane,俗称溴氯双酚(Bromochlorophene)]

结构式　$C_{13}H_8Br_2Cl_2O_2$



物理和化学性质　市售的溴氯双酚是白色粉末，略带气味。熔点188～191℃。溶解

度(以质量分数计): 乙醇(ϕ =95%)5.5%,正丙醇7%,异丙醇4%,1,2-丙二醇2.5%,白矿油0.5%,甘油<0.1%,水<0.1%。杀菌最佳pH值5~6,抑菌在碱性(pH8)较佳。对光不稳定。不与吐温系列表面活性剂、血液、血清和牛奶配伍。

抗　菌　谱

试验微生物量/~10^6CFU·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}
金黄色葡萄球菌	1000
大肠埃希氏菌	1000
绿脓杆菌	10

溴氯双酚具有中等抗真菌的活性。

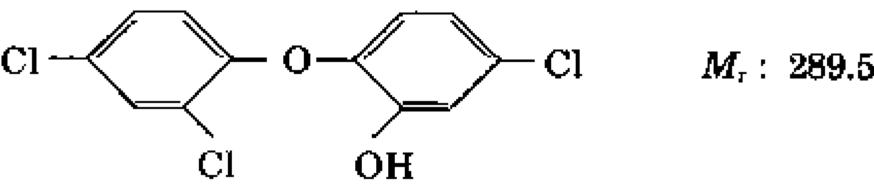
毒理学评价　急性经口毒性: LD_{50}(小鼠)1.55g/kg,LD_{50}(鼠)3.7g/kg;急性皮肤毒性: LD_{50}C(鼠)>10g/kg。一次皮肤刺激试验: 不产生刺激和致敏。其EFS=4(极少致敏原)。

应用　EEC和GB7916-87规定化妆品中最大允许浓度质量分数为0.1%。祛臭剂中最大允许浓度质量分数为1%(EEC)。主要用于局部用医药制剂作为杀菌剂。

市售商品　Bromophen (Merck)。

13. 二氯苯氧氯酚[2,4,4′-Trichloro-2′-hydrodiphenylether,或 Triclosan,也称5-氯-2-(2,4-二氯苯氧基)苯酚,又名: 三氯生][5]

结构式　$C_{12}H_7O_2Cl_3$



物理和化学性质　二氯苯氧氯酚是属二苯醚型的化合物。无色针状结晶。熔点60~61°C(有文献记载为54~57.3°C)。溶解度(以质量分数计 20°C): 水0.001%,乙醇(ϕ =70%)~100%,丙二醇100%,甲基溶纤剂100%,植物油60~90%,甘油0.15%,稍溶于碱溶液,溶于丙酮、乙醚等有机溶剂。最佳使用pH值4~8。吐温系列表面活性剂和卵磷脂会使其抗菌活性失活。

抗　菌　谱

试验微生物量/~10^6CFU·ml^{-1}	MGC/μg·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}
金黄色葡萄球菌	25	0.1
粪链球菌		10
大肠埃希氏菌	500	5
肺炎克雷伯氏菌		5
变形杆菌		1
绿脓杆菌		>300
白色念珠菌	25	10
啤酒酵母菌		10
黑曲霉菌		100
头发癣菌属		10
米曲霉菌		50

毒理学评价　急性经口毒性: LD_{50}(鼠)4.53g/kg至>5g/kg, LD_{50}(狗)>5g/kg, 亚慢性毒性(鼠): 口服0.45g/(kg·d), 4周后未见有毒性反应。一次刺激试验(鼠): 在皮肤上使用4周, 未见有刺激作用。鼠眼睛刺激试验: 无刺激作用。豚鼠致敏试验: 无致敏原。人体致敏试验: 无致敏原。无光致敏作用。致癌性试验: 18个月, 每周3次用于皮肤, 18个月后没有产生致癌作用。

应用　EEC和GB7916—87规定化妆品中最大允许浓度质量分数为0.3%。一般在祛臭剂、香波和药皂中用量质量分数为0.1%～0.3%。此外, 还可用作皮肤消毒剂和工业品防腐剂。

市售商品　Irgasan DP300 (Ciba Geigy GmbH)。

二、季铵盐类杀菌剂

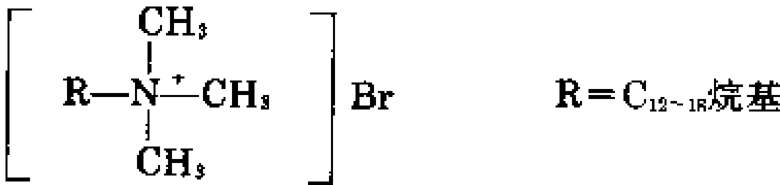
季铵盐类杀菌剂是一类季铵化的阳离子表面活性剂。它们在低浓度下(质量分数为几千或几万分之一)有抑菌作用, 较高浓度下可杀灭大多数种类的细菌与部分病毒。具有高效, 低毒, 低刺激性, 水溶性好, 溶液无色、无味, 无腐蚀性, 不会污染物品, 表面活性强, 性质稳定(耐光和热), 生物降解性好, 不污染环境, 使用安全等优点。其主要缺点是对部分微生物效果不好(如细菌芽胞), 配伍禁忌较多, 较易受有机物的影响, 价格较贵。近十多年来, 季铵盐表面活性剂无论在品种, 还是产量方面都有较大的发展, 这类化合物在抗微生物药剂中已渐居较重要的地位。

季铵盐杀菌剂的作用方式还不完全了解。有人曾提出过季铵盐抗微生物作用的多种方式, 包括对酶的抑制作用, 使蛋白质变性, 破坏细胞膜引起生命物质成分外漏等。很可能是多种方式共同作用而引起细胞抑制和死亡的。

季铵盐的性质和用途已在第三章第三节中详细讨论, 下面着重对它们的杀菌性质进行阐述。

1. 烷基三甲基溴化铵(Alkyltrimethylammonium bromide)

结构式　$C_{19}H_{42}BrN$



物理和化学性质　淡黄色结晶。熔点237～243°C。最佳使用pH值4.0～10.0。在酸性溶液中稳定。与阴离子表面活性剂、皂类、硝酸盐、重金属、氧化剂、橡胶、蛋白质和血液不配伍, 导致失活。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	MGC/μg·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}
金黄色葡萄球菌	8	4
大肠埃希氏菌	32	16
肺炎克雷伯氏菌	32	16
绿脓杆菌	265～1024	64～128

续表

试验微生物量/～10^6CFU·ml⁻¹	MGC/μg·ml⁻¹	MIC/μg·ml⁻¹
荧光假单胞菌	256	64
洋葱假单胞菌	256	64
白色念珠菌	25	12.5
黑曲霉菌	100	50
点青霉菌	250	100

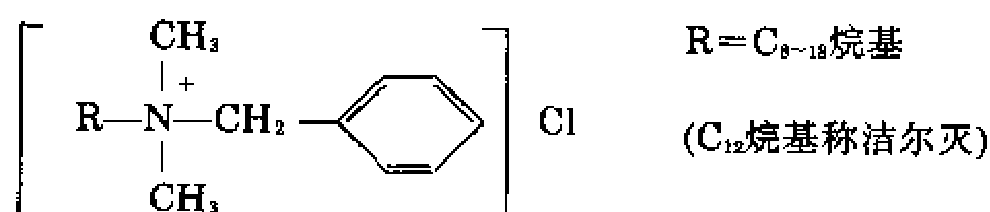
毒理学评价　慢性毒性试验(鼠)：每天加10，12和45mg/kg于饮用水中，一年后，10和20mg/kg剂量没有影响，而45mg/kg剂量的引起体重下降。致突变性和致畸性试验均为阴性。有报道[24]十六烷基三甲基溴化铵引起皮肤坏死。其EFS＝3(很少致敏原)。

应用　EEC和GB7916—87规定的化妆品中最大允许浓度质量分数为0.1%。祛臭剂质量分数为0.05%～0.1%。可用作杀菌剂，消毒剂和防腐剂。

市售商品　见第三章有关部分。

2. 苯扎氯铵(Benzalkonium Chloride)

结构式



物理和化学性质　苯扎氯铵是烷基二甲基苄基氯化铵的混合物($C_{8\sim18}$烷基)。白色或淡黄色无定型粉末。市售商品多为质量分数为50%溶液，有芳香气味、带苦味。易溶于水(约$w=50\%$)和乙醇。最佳使用pH范围4.0～10.0，质量分数为1%溶液的pH为6.0～8.0。热稳定性好，在120°C下稳定时间30min。下列物质不与苯扎氯铵配伍，并能使它失去抗菌活性：阴离子表面活性剂、皂类、硝酸盐、重金属、草酸盐、四聚磷酸钠、六偏磷酸钠、氧化剂、橡胶、蛋白质和血液。它可被塑料吸附。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml⁻¹	MGC/μg·ml⁻¹	
	24h	5min
金黄色葡萄球菌	4～10	50
大肠埃希氏菌	10	80
肺炎克雷伯氏菌	10	
绿脓杆菌	10～100	200
荧光假单胞菌	10～100	
洋葱假单胞菌	10～100	
白色念珠菌	10	160
黑曲霉菌	100～200	
点青霉菌	100～200	

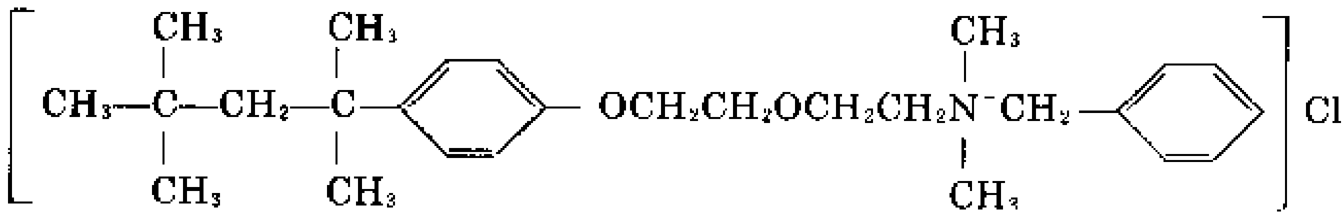
添加质量分数为0.1%EDTA钠盐或非离子表面活性剂可使苯扎氯铵活化，如pH<5，可减少活性。

毒理学评价　急性经口毒性：LD_{50}(小鼠)300mg/kg，LD_{50}(鼠)450～750mg/kg。亚急性经口毒性(鼠)日口服550mg/kg，3个月后，未见有毒性作用。一次皮肤刺激试验：质量分数为0.1%溶液对动物和人类皮肤无刺激作用；质量分数为0.5%溶液引起皮肤刺激作用。兔的眼睛刺激性试验：1：3000稀释度可容忍。致突变性试验为阴性。

应用　用作护发素的调理剂和抗静电剂，各类产物的防腐剂和杀菌剂，也用于服用制剂。EEC最大允许浓度质量分数为0.5%，一般祛臭剂中添加质量分数为0.05%～0.1%。也用于皮肤、伤口、烧伤和手术前的杀菌剂，消毒剂、工业杀菌剂，药物的防腐剂，如滴眼药水质量分数为0.01%～0.1%。市售苯扎氯铵的商品名为洁而灭，苯扎溴铵称为新洁而灭。

3. 氯苄乙胺［Benzethonium chlorid，或*N,N*－Dimethyl－*N*－［2－［2－［4－(1，1，3，3－tetramethylbutyl) phenoxy］ethoxy］ethyl］benzenemethane ammonium chloride，又名氯化苄乙氧铵］

结构式　$C_{27}H_{42}ClNO_2$



M_r：448.1

物理和化学性质　市售氯苄乙胺是薄的六角型晶片状(由氯仿析出)的一水合物。在120°C时稍有烧结，熔点164～166°C。易溶于水，产生泡沫状的皂液，易溶于乙醇。质量分数为1%水溶液pH值4.8～5.5。最佳使用的pH值4～10。与皂类和阴离子表面活性剂不配伍，遇矿物酸和很多盐类产生沉淀。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	MGC/μg·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}
金黄色葡萄球菌	40	0.5
变形杆菌		64
大肠埃希氏菌	50	32
酿脓链球菌	33	0.5
绿脓杆菌	800	250
荧光假单胞菌		250
洋葱假单胞菌		250
白色念珠菌		64
黑曲霉菌		128
点青霉菌		64

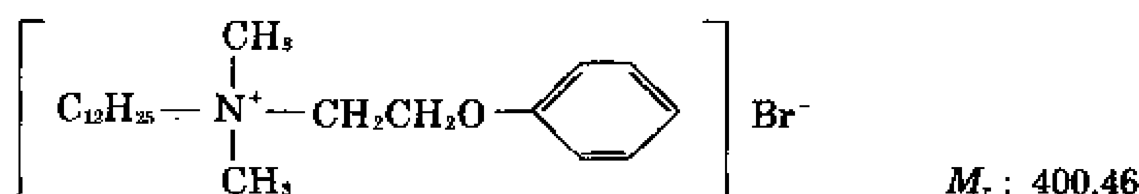
毒理学评价　急性经口毒性：LD_{50}(小鼠)500mg/kg，LD_{50}(鼠)420mg/kg，765mg/kg。对人毒性：摄人后可能引起呕吐、虚脱、惊厥和昏迷。有报道氯苄乙胺引起化妆品致敏[25]。在限定浓度下使用是安全的。EFS＝4(极少致敏原)。

应用　EEC化妆品中最大允许浓度质量分数为0.1%，用于祛臭剂中作为防腐剂。是典型的抗传染杀菌剂和消毒剂。

市售商品　Hyamine 1622 (Rohm & Haas);Phemerol (Park Davis),Octaphen (Ward, Blenkinsop)。

4. 十二烷基二甲基乙苯氧乙基溴化铵(β－Phenoxyethyl－dimethyl－dodecyl ammonium bromide,或Domiphen bromide,商品名: 消毒宁　Bradosol)

结构式　$C_{22}H_{40}ONBr$



物理和化学性质　白色或微黄色结晶粉末，略有苦味、带皂气味。能溶于水，溶解度质量分数可达50%，也可溶于乙醇。质量分数为1%水溶液的pH值为7，具有表面活性作用。性质稳定，耐贮存，但需避光。

抗菌谱　对化脓性病原菌、肠道菌与部分病毒有较好的杀灭能力;对结核杆菌与真菌的杀灭，效果不好;对细菌芽胞仅有抑菌作用。1：5000浓度的溶液杀灭河水中大肠杆菌，需作用5min以上。杀灭金黄色葡萄球菌所需浓度为1：15000，作用10min(20°C)，而抑菌浓度只需1：1024000。一般对革兰氏阳性菌的杀灭能力较对革兰氏阴性菌为强。对部分病毒有较好的杀灭能力。

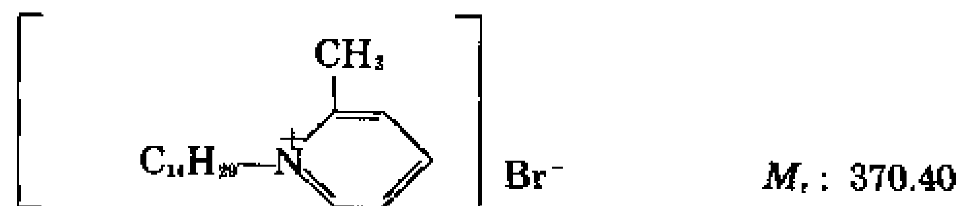
毒理学评价　对小鼠静脉注射LD_{50}为28.1±2.1mg/kg。使用浓度对皮肤和粘膜均无刺激作用。

应用　用作杀菌剂和消毒剂。医疗器械的消毒，工业防腐剂。质量分数为0.02%溶液用作粘膜清洗剂。

市售商品　　Bradosol (CIBA)。

5. 十四烷基2－甲基吡啶溴化物(Palmityl－pyridinium bromide)

结构式　$C_{20}H_{36}NBr$



物理和化学性质　白色结晶粉末，无臭、味苦。易溶于水和乙醇。水溶液易起泡沫，具有表面活性作用。能耐热，可长期保存。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^{6}CFU·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}
金黄色葡萄球菌	4.5
大肠杆菌	15
福氏痢疾杆菌	15
变形杆菌	250
绿脓杆菌	250

对化脓性病原菌、肠道菌与部分病毒有较好的杀灭能力;对结核杆菌与真菌的杀灭效果不好;对细菌芽胞仅有抑菌作用。对革兰氏阳性菌较革兰氏阴性菌的杀灭力强。

毒理学评价　对小白鼠静脉注射LD_{50} 3.8±0.1mg/kg。亚急毒性试验证明: 小白鼠每天接受90mg/kg(口服),对食欲无影响,对生长略有影响,脏器组织切片无明显异常。以质量分数为0.1%水溶液涂抹于大白鼠皮肤上,无刺激反应;滴于兔眼,对结膜有轻刺激。以1：3000浓度溶液滴于兔眼,无刺激反应。

应用　主要用作杀菌剂和消毒剂。也可用于医疗与防疫消毒。

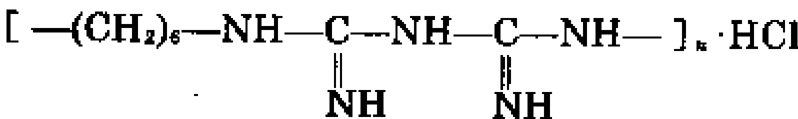
市售商品　Fixanol VR, Vantoc B(ICI);Fixanol C(ICI, C_{16}烷基);Ceepryn(Merrell, C_{16}烷基)。国内生产厂: 河北石家庄制药厂和湖南慈利县化工厂。

三、其他有机类杀菌剂

(一) 双胍系杀菌剂

1. 聚六亚甲基双胍盐酸盐(Polyhexamethylene biguanide hydrochloride)

结构式



物理和化学性质　透明黄色的液体、无气味。溶于水和乙醇。在溶液中以阳离子形式存在。最佳使用pH值范围4～8(3.5～10.0)。不挥发,在80°C以下稳定。与阴离子表面活性剂不能配伍,可与非离子和阳离子表面活性剂配伍。对金属没有腐蚀性。它是一种与有机物质共存时杀菌力也受影响不大的低毒性杀菌剂。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}
金黄色葡萄球菌	20
大肠埃希氏菌	20
血溶性链球菌	5
大肠杆菌	20
变形杆菌	250
伤寒杆菌	25
绿脓杆菌	100
啤酒酵母菌	25
黑曲霉菌	375
点青霉菌	1250

低浓度下对革兰氏阳性、阴性细菌都有很强的抗菌作用,但对霉菌效果欠佳。对范围极广的芽孢杆菌的芽孢具有杀菌效果。

毒性学评价　急性经口毒性(鼠): LD_{50} 5g/kg。慢性毒性: 喂养90天,3.5mg/(kg·d)剂量,没有毒性和反常现象;6.2mg/(kg·d)剂量,体重稍有减轻,食量略降,但无其他反常现象。一次皮肤刺激试验: 浓溶液有刺激作用,大鼠可容忍50000mg/kg,不引起刺激;小鼠每天100mg/kg,不会有刺激作用。兔眼睛刺激试验: 0.1ml的2000mg/kg的稀溶液不会

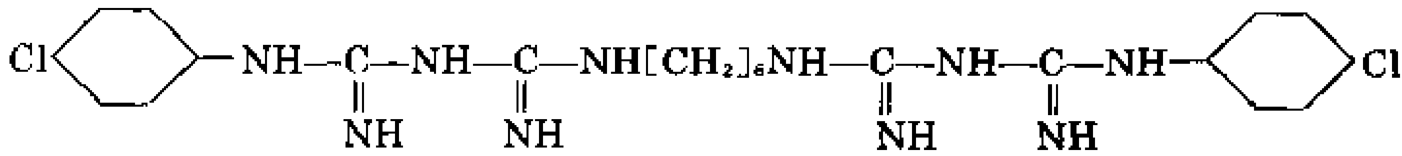
产生刺激作用。高浓度也不会引起光致敏。豚鼠的致敏试验为阴性。环境毒性：LD_{50}(虹鳟鱼)10mg/kg (96h)。

应用　EEC和GB7916—87规定化妆品中最大允许浓度质量分数为0.3%。主要用于机械、器具、容器、工厂环境的消毒和水池消毒用杀菌剂。也用作工业产品的防腐剂。

市售商品　Cosmocil CQ (ICI)。

2. 双(对氯苯双胍)己烷[Bisc p－chlorophenyl－diguanido)hexane, CTFA名：Chlorohexidine, 商品名：洗必泰]

结构式　$C_{28}H_{38}Cl_2N_{10}$



M_r：505.48

物理和化学性质　白色晶状粉末，无气味，苦味。难溶于水，一般制成各种盐类使用。它们的溶解度(以质量分数计)：葡萄糖酸盐＞70%(水)；醋酸盐1.8%(水)，盐酸盐0.06%(水)。它可溶于乙醇、甘油、丙二醇和乙二醇。最佳使用pH范围5～8，质量分数为0.2%水溶液的pH值6.5～7.5。70°C以上不稳定。可与阳离子和非离子表面活性剂配伍。不与阴离子表面活性剂、各种水溶性胶类、皂类、海藻酸钠等配伍。吐温－80可使它部分失活。

抗菌谱　在低浓度时有抑菌作用，约10倍浓度有灭菌作用；但实际上，对金黄色葡萄球菌有滞后期。在低浓度时，对霉菌无效。乙醇(ϕ ＝7%)和异丙醇(ϕ ＝4%)可使它失活。可与对羟基苯甲酸酯类、氯甲酚和β－苯氧基乙醇复配使用。

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	MGC/$\mu g \cdot ml^{-1}$	MIC/$\mu g \cdot ml^{-1}$
金黄色葡萄球菌	100	0.5～1.0
大肠埃希氏菌	100	1.0
肺炎克雷伯氏菌	100	5～10
绿脓杆菌	400	5～60
荧光假单胞菌	200	10～20
洋葱假单胞菌	200	10～20
白色念珠菌	20～40	10～20
黑曲霉菌	400	200
点青霉菌	200	200

毒理学评价　急性经口毒性：LD_{50}(小鼠)2g/kg (醋酸盐)。慢性毒性：饮用水添加质量分数为0.05%，2年后未见有毒性作用。不会引起一次皮肤刺激。人致敏试验：可能致敏原。致突变性试验：Ames试验(鼠伤寒沙门氏菌回复突变试验)为阳性；DNA重组试验为阳性。有报道[26,27]洗必泰葡萄糖酸盐引起光致敏和湿疹性皮炎。口腔清洁剂中引起副反应，如牙齿和舌背变色，味感紊乱，咽痛，咽干和灼伤感，口腔粘膜脱屑和溃烂，腮腺发胀等症状。其EFS＝3(很少致敏原)。

应用　EEC和GB7916—87规定化妆品中最大允许浓度质量分数为0.3%。一般使用

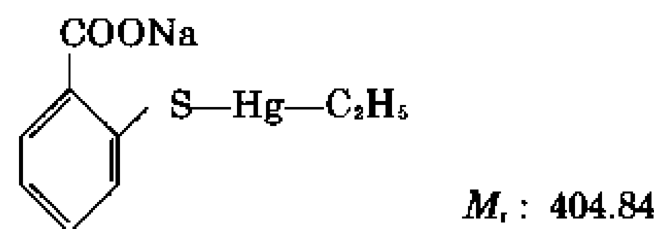
浓度：非离子膏霜质量分数为0.05%；牙膏中抗牙菌膜和龋齿，以及祛臭剂、止汗剂浓度质量分数为0.1%。医药中，用作皮肤消毒剂，滴眼药水的防腐剂(w=0.01%)；典型的子宫杀菌剂(w=0.02%)；医用粉剂和油膏质量分数为0.1%～1.0%。

市售商品　Hibitane (ICI)。我国市售洗必泰多为醋酸盐(辽宁省锦州制药一厂)。

(二) 有机汞杀菌剂

1. 硫柳汞(Ethylmercurithiosalicylate，CTFA名：Thiomersal，乙基汞硫代水杨酸钠)

结构式　$C_9H_9HgNaO_2S$



M_r：404.84

物理和化学性质　奶白色晶状粉末。遇光作用会变色。溶解度：1g溶于1ml水中，1g溶于8ml乙醇中。最佳使用pH范围7～8，质量分数为1%水溶液的pH6.7。EDTA对其水溶液有稳定作用；在碘化钾存在时它的水溶液不稳定。它能与非离子表面活性剂、卵磷脂、硫代乙酸盐和蛋白质配伍。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	MGC/μg·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}
金黄色葡萄球菌	16	0.2
大肠埃希氏菌	128	4
肺炎克雷伯氏菌	64	4
绿脓杆菌	128	8
荧光假单胞菌	128	4
白色念珠菌	128	32
黑曲霉菌	4096	128
点青霉菌	2048	128
洋葱假单胞菌	128	8

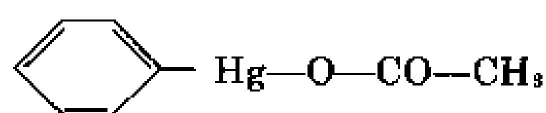
毒理学评价　亚慢性毒性：LD_{50}(鼠)98mg/kg。人体致敏试验：致敏率高达3.7%(瑞典)。有报道[27]硫柳汞等有机汞化合物用作隐形眼镜洗液的防腐剂，引起眼睛发炎；用于皮肤会引起湿疹性接触皮炎[28]，长期使用会被吸收，引起其他副反应。

应用　EEC和GB7916—87规定化妆品中最大允许浓度质量分数为0.007%(汞计)，仅用于眼部化妆品和眼部卸妆品，并且，产品标签上必须说明含有"乙基汞硫代水杨酸钠"。主要用于眼用制品、滴眼药水、生物制剂等，用作防腐剂，一般pH约6.0。它也用作抗感染药剂。

市售商品　Merthiolate (Eli Lilly)。

2. 乙酸苯汞(Phenylmercuric acetate, PMA)

结构式　$C_8H_8HgO_2$



M_r: 336.75

物理和化学性质　小的带有光泽棱柱状结晶。熔点149°C。属有机汞的阳离子化合物。难溶于水(1份溶于600份水)，溶于热的乙醇。最佳使用的pH值范围为中性。与碘化物、硫化物、硫代乙酸盐、阴离子表面活性剂、卤化物、氨等不配伍，与非离子乳化剂配伍。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}
金黄色葡萄球菌	0.1
大肠埃希氏菌	0.5
肺炎克雷伯氏菌	0.5
绿脓杆菌	1～5
荧光假单胞菌	0.5
洋葱假单胞菌	1
白色念珠菌	8
黑曲霉菌	16
点青霉菌	16

毒理学评价　急性经口毒性: LD_{50} 30mg/kg(乙酸盐)，LD_{50} 60mg/kg(硝酸盐)。慢性毒性: 0.1mgHg/kg剂量动物喂养(鼠)，1年后未见在慢性中毒症状，0.5mgHg/kg，一些动物的肾受影响。一次皮肤刺激试验: 质量分数为0.1%溶液对皮肤有刺激作用，质量分数为0.01%溶液对皮肤无刺激作用。有报道[30]乙酸苯汞等汞盐会产生接触性荨麻疹。

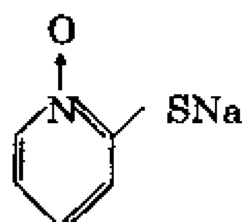
应用　EEC和GB7916—87规定化妆品中最大允许浓度质量分数为0.0007%(汞)，并仅用于眼部化妆品和卸妆品中，在产品标签上须注明含有"苯基汞化合物"。EEC可用于其他防腐剂会失效的非离子基膏霜和浓缩型香波中，但产品标签上必须贴明。此外，用作眼药水(质量分数为0.002%～0.005%)，除草剂和防霉剂。

市售商品　Nuodex PMA(Nuodex)，Advacide PMA18 (Riedel de Haen)。

(三) 吡啶衍生物类杀菌剂

1. 吡啶硫酮钠(Pyridine－1－oxide－2－thiol－sodium salt, CTFA名: Sodium Pyrithione)[31,32]

结构式　C_5H_4NOSNa



M_r: 149.2

物理和化学性质　白色至黄色粉末，熔点250°C，稍有特征气味。溶解度(以质量分数计): 水53%，乙醇19%，聚乙二醇(PEG400)12%。最佳使用pH范围7～10，质量分数为2%水溶液pH值8.0。对光、氧化剂和强还原剂不稳定。非离子表面活性剂会使它有些微失活，

它与重金属能发生螯合反应。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^5CFU·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}
金黄色葡萄球菌	1
粪链球菌	2
大肠埃希氏菌	8
鼠伤寒沙门氏菌	64
绿脓杆菌	512
白色念珠菌	4
须疮小芽胞癣菌	0.5
黑曲霉菌	2
点青霉菌	2

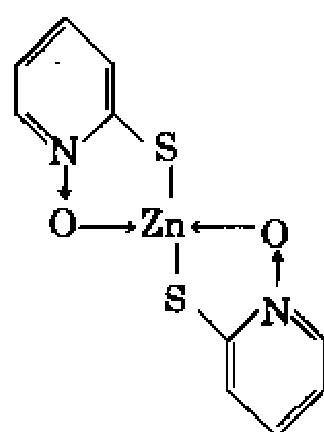
毒理学评价　急性经口毒性: LD_{50}(鼠)875mg/kg, LD_{50}(小鼠)1172mg/kg。亚慢性毒性(鼠): 经口服药75mg/kg·d,腹腔用药40mg/kg·d,30天后,未见有病理上的变化。兔的眼睛刺激试验: 质量分数为10%溶液pH7.8～7.9,无刺激作用。

应用　EEC和GB7916—87规定化妆品中最大允许浓度质量分数为0.5%,仅用于用后洗掉的产品中。一般使用浓度250～1000mg/kg。也用于工业金属切削油作为防腐剂。

市售商品　Sodium Omadine (Olin Chemical), Pyrion—Na (Riedel de Haen)。

2. 吡啶硫酮锌(Zinc *bis*－(2－pyridinethiol－1－oxide)*bis*－(2－pyridylthio) zinc－1,1′－dioxide, CTFA名: Zinc pyrithione)[32,33]

结构式　$C_{10}H_8N_2S_2Zn$



M_r: 317.7

物理和化学性质　白色至黄色结晶状粉末。略有特征气味。不溶于水。其溶解度: 水15mg/kg; pH＝8水35mg/kg; 乙醇100mg/kg; 聚乙二醇(PEG400)2000mg/kg。最佳使用pH范围4.5～9.5; 质量分数为10%悬浮液pH3.6。吡啶硫酮锌与阳离子和非离子表面活性剂形成不溶的沉淀物,对光和氧化剂不稳定,较高温时对酸和碱不稳定。它与EDTA不配伍,非离子表面活性剂会使它部分失活。在重金属存在时,会发生螯合或反螯合作用,且这些螯合物难溶于水。

吡啶硫酮锌是一种螯合物,它是很有效的抗霉和抗细菌的化合物。它的抗头皮屑活

性是在60年代中期，当P&G公司探索防治糠疹癣菌感染药剂时偶然发现的。新近的试验结果进一步证明了吡啶硫酮锌为治疗头皮屑的有效药剂的强大作用，但对其作用机理还存在一些不同的看法[33]。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}
金黄色葡萄球菌	4
粪链球菌	16
大肠埃希氏菌	16
鼠伤寒沙门氏菌	16
绿脓杆菌	512
白色念珠菌	0.25
黑曲霉菌	2
蠕虫状青霉菌	1
须疮小芽胞癣菌	0.25

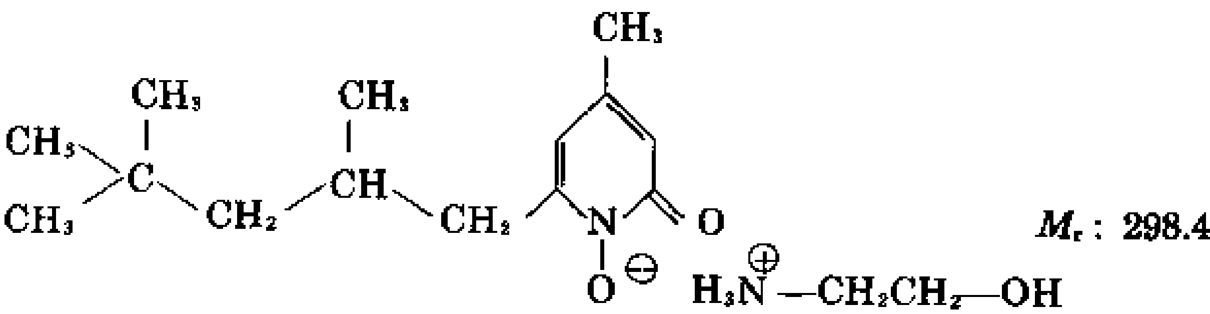
毒理学评价　急性经口毒性：LD_{50}(鼠)200mg/kg，LD_{50}(小鼠)300mg/kg。亚慢性毒性(鼠)：1mg/kg·d添加入饲料中，30天后，未见有中毒作用，较高剂量时有毒性。慢性毒性：在使用浓度下，吡啶硫酮锌的油膏对兔和人的皮肤无刺激作用。一次皮肤刺激试验：质量分数为48％悬浮液和粉末会刺激皮肤，对兔眼睛的刺激很强。豚鼠的致敏试验：非致敏原。EFS＝4(极低致敏原)。有文献[34,35]报道吡啶硫酮锌引起接触性皮炎、接触性致敏、光致敏性皮炎和光致网状细胞增多症等。

应用　EEC和GB7916—87规定化妆品最大允许浓度质量分数为0.5％，仅用于用后清洗掉的产品中。一段使用浓度250～1000mg/kg（活性物），可用于凝胶、膏霜、乳液、扑粉和去头屑香波，也用于祛臭和消毒用品中。

市售商品　Zinc Omadim (Olin Chemical);Zinc Pyrion (Ruetgers Nease)。国内产品有乳剂和粉剂(浙江大华药品工业有限公司)。

3. 1－羟基－4－甲基－6－(2，4，4－三甲基戊基)－2(1*H*)－吡啶酮－乙醇胺盐(1∶1)[1－Hydroxy－4－methyl－6－(2,4,4－trimethylpentyl)－2(1*H*)pyridone, combination with 2－amino－ethanol (1∶1);Piroctone Olamine (INN)，羟甲辛吡酮;商品名：Octopirox][36~39]

结构式



物理和化学性质　市售的Octopirox是白色至淡黄白色晶状粉末，略有特征气味。活性物含量质量分数≥98.0％，干燥失重≤2.0％，硫酸盐灰分质量分数≤0.2％，熔点范围

130～135°C(分解)，质量分数为1％水悬浮液(20°C) pH 8.5～10.0。溶解度(以质量分数计室温)：微溶于水(0.05％)和油(0.05％～0.1％)，2－辛基十二醇1.4％，甘油1.7％，聚乙二醇(PEG400)1.9％，PEG－4三月桂醇磷酸酯4.8％，异丙醇5.0％，乙醇10.0％，1,2－丙二醇16.0％。

Octopirox能溶于表面活性剂的体系［在pH7，室温下，质量分数为15％表面活性剂(活性物计)浓度］的溶解度(以质量分数计)：AES 1.1～1.4％，K_{12}约2.8％，聚氧乙烯烷基酰胺硫酸酯镁盐约6.2％，仲烷基磺酸钠约1.4％，α－烯基磺酸钠约2.3％，烷基酰胺基丙基甜菜碱约1.9％。Octopirox在大多数表面活性剂中的溶解度在pH5～8范围最佳。在中性pH条件下，Octopirox主要以游离酸形式存在，pK_a约为7.4。

Octopirox在pH值范围5～9稳定(正好在一般香波的pH值范围)，长期存放也不会变质和失活。它有很好的热稳定性，即使在80°C也不会影响其性能(一般乳化温度)。在pH5.5～7.0范围，40°C，添加Octopirox的香波可保存12个月。在紫外光直射下，它的活性组分会分解，因此，贮存时要注意尽量避光。

Octopirox可与大多数化妆品原料配伍。尽管其分子的活性部分是阴离子性的，但它可与大多数阳离子表面活性剂(如季铵盐)、阳离子活性物和阴离子表面活性剂配伍；有些情况下，可增加其在水中的溶解度，一般在应用时也需作配伍试验。Octopirox与含醛和酮类的香精的配伍性欠佳。它遇到铁和铜等金属离子会形成带色的络合物，如1mg/kg的铁离子，形成浅黄色的络合物，对其疗效影响不很大，但影响产品的外观，加入一般络合剂(如EDTA)不能防止它的络合物的形成。在实际生产中，可使用去离子水，尽量防止重金属离子和采用染料掩盖等方法加以克服。Octopirox对一般香波有一定的增稠作用。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^4CFU·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}
金黄色葡萄球菌	32
大肠埃希氏菌	64
肺炎克雷伯氏菌	32
绿脓杆菌	625～1250
白色念珠菌	64
点青霉菌	625

毒理学评价　急性经口毒性：LD_{50}(鼠)8.1g/kg(实际无毒性)，LD_{50}(小鼠)5.0g/kg。LD_{50}(狗)>4000mg/kg。急性皮肤毒性：100mg/kg·d剂量(鼠和狗)　未显示出亚急性和亚慢性毒性作用。一次皮肤刺激性试验证实，在实际使用浓度下，对动物和人皮肤无刺激作用，对人也不致敏。致突变性和致畸性试验均为阴性。详细数据可参看有关文献[36～39]。

应用　可用于(用量以质量分数计)去头屑香波(0.5％～1.0％)，生发水(0.05％～0.1％)，护发素(0.1％～0.3％，头发定型乳液和凝胶(0.05％～0.1％)，发乳(0.1％～0.3％)，祛臭剂(0.1％～0.3％)。它对皮肤角质层有较好的亲合力，在角质层上的吸附量与温度、浓度和pH值(5～8)有关。GB7916—87规定化妆品中最大允许浓度质量分

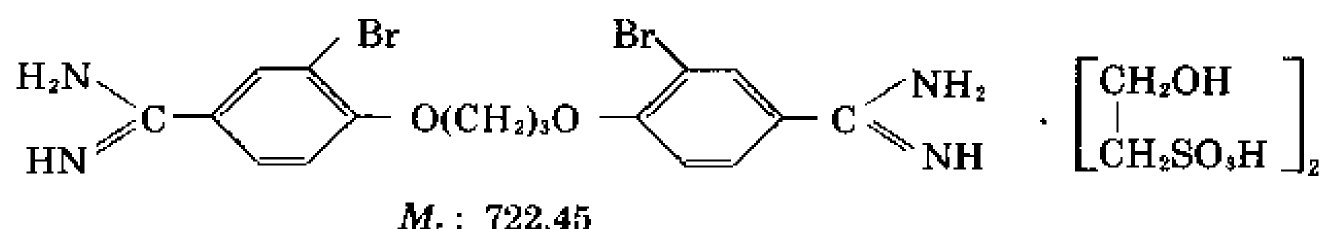
数为0.1%，仅用在使用后清洗掉产品中；用于其他产品中用量质量分数为0.5%。Octoprirox也用作工业防腐剂。

市售商品　Octoprirox(Hoechst A.G.)。

(四) 苄脒类杀菌剂

1. 羟乙基磺酸双溴丙脒[Dibromopropamidine, 或4,4′-(Trimethylenedioxy)-bis-(3-bromobenzamidine) diisethionate][5]

结构式　$C_{21}H_{30}Br_2N_4O_{10}S_2$



M_r：722.45

物理和化学性质　白色结晶体。熔点226°C。易溶于水(w=50%)，1g溶于60g乙醇(ϕ=95%)，溶于甘油。最佳使用pH范围5.5～8，如pH值增加，抗菌活性也增加。在100°C温度下，30min仍稳定；长期贮存后，稍有分解。与氯化物、硫酸盐、阴离子表面活性剂不配伍。在血液和血清中会降低其抗菌活性(2～4倍)。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	MGC/μg·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}
金黄色葡萄球菌		1
酿脓链球菌		1
大肠埃希氏菌	32	4
变形杆菌	256	128
绿脓杆菌	64	512
产气荚膜梭菌		512
秃发癣菌		25

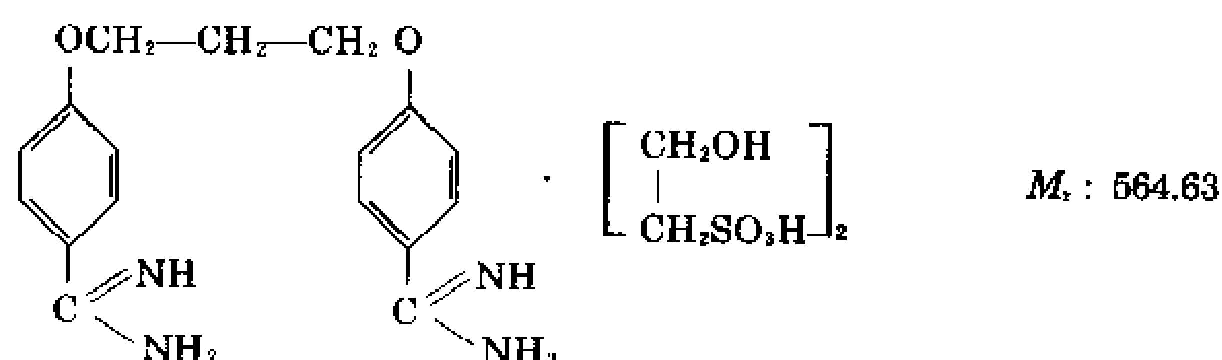
羟乙磺酸双溴丙脒对革兰氏阳性的非芽胞菌类的活性较对革兰氏阴性细菌或梭状芽胞菌类强。卤化后可增加抗细菌活性，不增加其抗霉菌的活性。

毒理学评价　急性静脉内毒性：LD_{50}(小鼠)10mg/kg。急性皮下毒性：LD_{50}(鼠)300mg/kg。一次皮肤刺激性(豚鼠)：最小毒性浓度0.05g/100ml。

应用　EEC和GB7916—87规定化妆品中最大允许浓度0.1%。主要用作杀菌剂。

2. 羟乙基磺酸丙氧苄脒[4,4-Diamino-diphenoxypropane, 或4,4′-Diamidino-α,ω-diphenoxy-propane isethionate,或Propamidine Isethionate (INN名)][5]

结构式　$C_{21}H_{32}N_4O_{10}S_2$



物理和化学性质　带苦味的结晶或粒状粉末。熔点235°C。有吸湿性。无气味。溶解度：1份溶于5份水;1份溶于约32份质量分数为95%的甘油;质量分数为5%水溶液的pH值4.5～6.5。最佳使用pH值6.3～7.6，随pH值增大，其抗菌活性增强。遇PO_4^{3-} (0.1mol/L)产生沉淀;磷脂(大豆磷脂)、多胺(三乙基四胺)、氨基酸和含氧酸会降低其抗菌活性。质量分数为10%血清或血浆会降低其抗金黄色葡萄球菌和大肠埃希氏菌的活性，但不会降低其抗绿脓杆菌的活性。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	MGC/μg·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}
金黄色葡萄球菌	4	2
粪链球菌		25
大肠埃希氏菌	128	64
变形杆菌	128	256
肺炎克雷伯氏菌		256
肠炎杆菌		256
绿脓杆菌	256	256
产气荚膜梭菌		32
秃发癣菌		100
絮状表皮霉菌		250

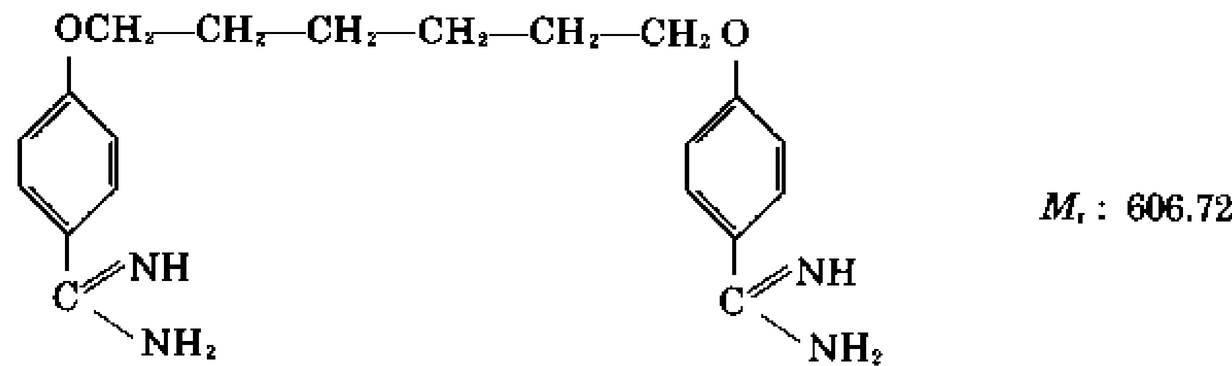
大豆磷脂会降低其抗霉菌的活性。

毒理学评价　急性静脉内毒性：LD_{50}(鼠)42mg/kg。急性皮下毒性：LD_{50}(鼠)55mg/kg。

应用　它主要用作杀菌剂，典型产品中使用浓度质量分数为0.1%。

3. 羟乙磺酸己氧苄脒(4,4′－hexamethylene dioxybenzamidine and Salts，或 Hexamidine isethionate)[5]

结构式　$C_{29}H_{38}N_4O_{10}S_2$



物理和化学性质　稍带苦味的结晶或粒状粉末。它的盐溶于水和乙醇，不溶于油类。与氯化物、硫酸盐、阴离子表面活性剂和蛋白质不配伍。

抗菌谱　与羟乙基磺酸丙氧苄脒相近。

毒理学评价　与羟乙基磺酸丙氧苄脒相近。

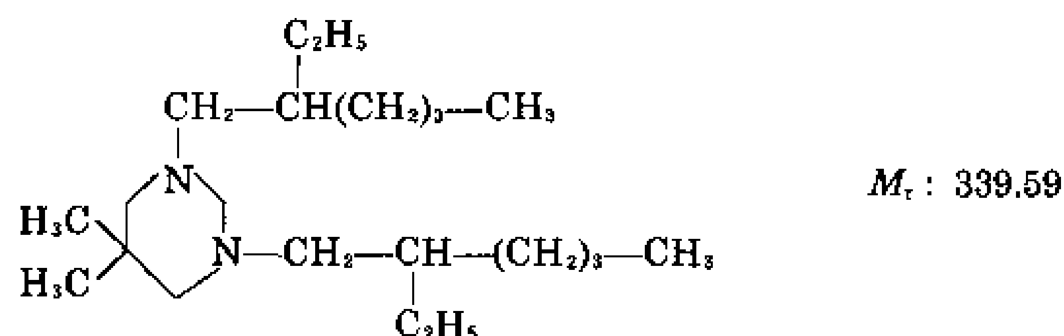
应用　它主要用作杀菌剂。EEC和GB7916—87规定化妆品中最大允许浓度质量分数为0.1%。

市售商品　Hexaidin (May and Baker)。

(五) 乙缩醛类杀菌剂

1. 氨已嘧啶 [1,3-bis(2-ethylhexyl) hexahydro-5-methyl-5-pyrimidime, 或Hexetidine(INN), 1,3双(2-乙基已基)六氢-5-甲基-嘧啶胺][5]

结构式　$C_{12}H_{45}N_3$



M_r: 339.59

物理和化学性质　氨已嘧啶是N-乙缩醛型的化合物。市售氨已嘧啶是无色液体，带胺气味。溶于甲醇，不溶于水，易溶于乙醇和丙酮。热稳定好。

抗　菌　谱

试验微生物菌/～10^6CFU·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}
金黄色葡萄球菌	5
大肠埃希氏菌	1250
肺炎克雷伯氏菌	>10000
绿脓杆菌	>10000
白色念珠菌	5000
黑曲霉菌	10
点青霉菌	5

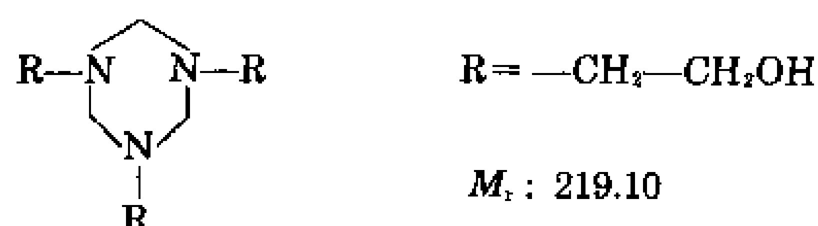
毒理学评价　急性经口毒性: LD_{50}(鼠)1g/kg。

应用　EEC规定使用浓度质量分数为0.2%。广泛用于口腔消毒剂(漱口剂)，有抗细菌和霉菌的作用，还有温和的局部麻醉作用(对粘膜)。它是具有很好防霉活性的防腐剂。在药物中，100mg的氨已嘧啶溶于100ml水溶液，可用作漱口剂，防止白色念珠菌传染。

市售商品　Hexetidine (Commercial Solvents Corp);Hexitril (Gödecke A.G.); Hexatidine (Woelm-Pharma)。

2. 三羟乙基-s-三嗪(Tris hydroxyethyl-s-triazine)[6]

结构式　$C_9H_{21}O_3N_3$



M_r: 219.10

物理和化学性质　三羟乙基－s－三嗪是N－乙缩醛型化合物。市售商品是黄色液体，带有类胺气味。溶于水、乙醇和丙酮。最佳使用pH值范围8～10。在碱性溶液中稳定，加热被氧化成噁唑烷。它能与阴离子和非离子表面活性剂配伍。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	MGC/μg·ml^{-1}		MIC/μg·ml^{-1}
	24h	72h	(pH＝8.8)
金黄色葡萄球菌			156～312
人肠埃希氏菌			312
奇异变形菌			156～312
肺炎克雷伯氏菌			312
荧光假单胞菌			312
绿脓杆菌	200	50	312
洋葱假单胞菌			312
白色念珠菌			625～1250
假丝酵母菌属	200	100	
黑曲霉菌	500	100	625～1250

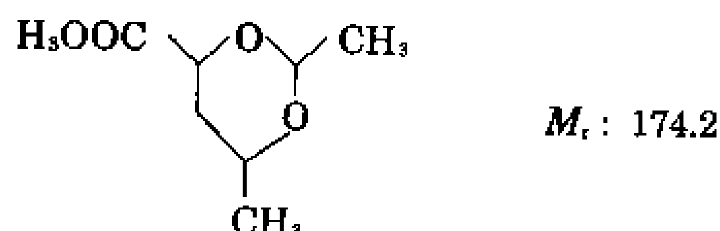
毒理学评价　急性经口毒性：LD_{50}(鼠)1200mg/kg，LD_{50}(小鼠)950mg/kg。急性皮肤毒性：LD_{50}(鼠)＞5ml/kg。亚急性皮肤毒性(兔)：质量分数为1％和5％溶液2ml/kg·d，21天后，未见有毒性作用。人皮肤刺激性：在使用浓度下，无刺激作用；用质量分数为0.5％溶液，97％试验者未见有刺激作用，质量分数为3％甲醛溶液致敏。有些情况观察到有接触性皮炎(4/300)。浓溶液对兔眼睛有刺激作用。豚鼠致敏试验：质量分数为1％和10％诱发，质量分数为10％刺激，无致敏作用。致突变性试验阴性。环境毒性：LD_{50}(虹鳟鱼)69.5ml/l(96h)。

应用　EEC规定化妆品中最大允许浓度质量分数为0.3％。在工业上也用作切削油、乳液和悬浮液的防腐剂。

市售商品　Bakzid 80(Dr. Bode and Co);Bacillat 35(Gerstoffchemie Margold);GrotanBK(Pennwalt Corp.)。

3. 6－乙酰氧基－2,4－二甲基－m－二噁烷(6－Acetoxy－2,4－dimethyl－m－dioxane，CTFA名：Dimethoxane，二甲克生)

结构式　$C_8H_{14}O_4$



M_r：174.2

物理和化学性质　二甲克生是o－乙缩醛类化合物。无色液体，带芥末气味，可与水混溶。在广的pH范围内保持其抗菌活性。其水溶液会水解，在碱性溶液中稳定。在胺和酰胺存在时变色，可与非离子表面活性剂配伍。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}
金黄色葡萄球菌	125C
枯草杆菌	€25
大肠埃希氏菌	625
伤寒杆菌	625
产气杆菌	625
绿脓杆菌	625
荧光假单胞菌	625
白色念珠菌	1250
啤酒酿母菌	2500
黑曲霉菌	1250
米曲菌	1250

毒理学评价　急性经口毒性: LD_{50}(鼠)1.9ml/kg。一次皮肤刺激试验: 质量分数为1%溶液对人皮肤不刺激不致敏。质量分数为1%溶液对兔眼睛无刺激作用。致癌性试验: 无致癌作用。

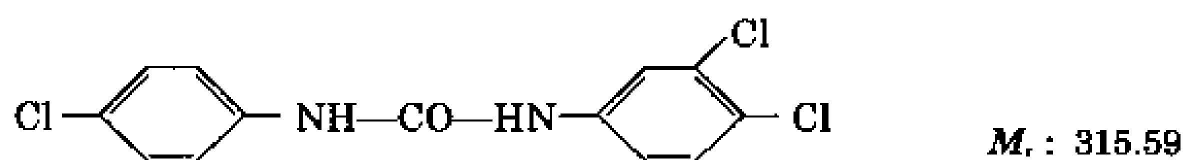
应用　EEC和GB7916—87规定化妆品中最大使用浓度质量分数为0.2%。一般用量质量分数为0.1%,可用作杀菌剂和防腐剂。在其他工业中,用作切削油、树脂乳液、水基漆的防腐剂,也可添于汽油中,其用量质量分数为0.03%～0.1%。

市售商品　Dioxin Co (Givaudan Corp)。

(六) 二苯脲类杀菌剂

1. 三氯二苯脲[3,4,4′－Trichlorocarbanilide, (3,4,4′－三氯二苯脲),Triclocarban (INN),简写TCC][5,40]

结构式　$C_{13}H_9Cl_3N_2O$



物理和化学性质　细白色片状物。熔点255.2～256°C。难溶于水,溶于丙酮和聚二乙醇。与非离子表面活性剂(吐温－80)、磷脂和蛋白质等不配伍,可与阴离子和阳离子表面活性剂配伍。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}
金黄色葡萄球菌	0.5
大肠埃希氏菌	10
变形杆菌	1
肺炎克雷伯氏菌	500
绿脓杆菌	>1000

续表

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}
白色念珠菌	500
黑曲霉菌	500
点青霉菌	500
星形石膏样发癣菌	50

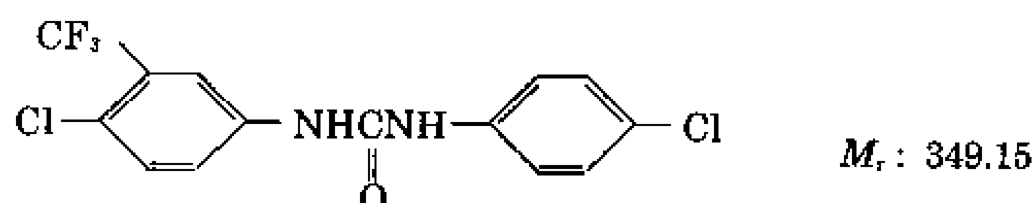
毒理学评价　急性经口毒性: LD_{50}(小鼠)0.6g/kg, LD_{50}(鼠)3.6g/kg。兔眼睛刺激试验: 质量分数为2%溶液无刺激性。人皮肤毒性试验: 大多数TCC保留在角质层内, 只有小量通过表皮渗透, 皮肤使用, 血液中含量很低<25×10^{-9}。

应用　EEC和GB7916－87规定化妆品中最大允许浓度质量分数为0.2%。它主要用于肥皂、止汗剂和其他清洁用制品中作为抑菌剂和杀菌剂。对于新生婴儿的制品不应使用, 有报道会引起高铁血红蛋白血症。可用作消毒剂, 但产院和与婴儿有关的器皿和器具不应使用。

市售商品　Triclocarbon (Monsanto, Ferak)。

2. 氯氟苯脲[4,4′－Dichloro－3－(3－fluoromethyl)－carbanilide, 或Cloflucarban, 4,4′－二氯－3－(3－氟甲基)－二苯脲]

结构式　$C_{14}H_9Cl_2F_3N_2O$



物理和化学性质　白色结晶固体。熔点214～215°C。不溶于水, 溶于有机溶剂, 如乙醇、异丙醇、聚乙二醇400和吐温－20。稳定性好, 但在强碱溶液中不稳定。它与蛋白质和强碱不配伍;可与非离子、阴离子和阳离子表面活性剂配伍。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}
金黄色葡萄球菌	5
大肠埃希氏菌	250
肺炎克雷伯氏菌	250
绿脓杆菌	500
荧光假单胞菌	500
洋葱假单胞菌	500
白色念珠菌	1000
黑曲霉菌	2000
点青霉菌	1000

毒理学评价　参看三氯二苯脲毒理学评价。

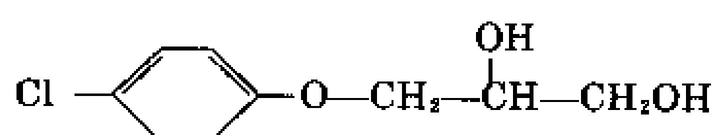
应用　EEC和GB7916—87规定化妆品中最大允许浓度质量分数为0.3%。在气雾剂中最高使用浓度质量分数为0.2%；祛臭剂和肥皂中用量质量分数为1.5%。也可用作消毒剂。

市售商品　Irgasan CF3 (Ciba Geigy)。

(七) 其他有机杀菌剂

1. 氯酚甘油醚[3－(4－Chlorophenoxy)－1,2－propanediol,Chlorophenesin (INN),3－(4－氯苯氧基)－1,2－丙二醇,商品名: Mycil]

结构式　$C_9H_{11}ClO_3$



M_r: 202.64

物理和化学性质　白色结晶粉末，无气味。熔点77～79℃。水中溶解度质量分数小于1%，乙基脲和丙二醇可作增溶剂;溶于乙醇。最佳使用pH范围4～6。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}
金黄色葡萄球菌	1250
大肠埃希氏菌	1250
肺炎克雷伯氏菌	1250
绿脓杆菌	2500
白色念珠菌	1250
黑曲霉菌	2500

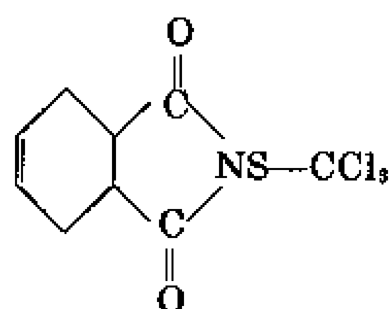
氯酚甘油醚是很有效的低毒杀菌剂和防霉剂，它对一般的皮癣菌也有效。

毒理学评价　低毒杀菌剂。

应有　EEC规定使用最大浓度质量分数为0.5%，它是典型防霉剂。

2. *N*－(三氯甲硫基)－4－环己烯－1,2－二甲酰亚胺[*N*－(Trichloromethy(thio)－4－cyclohexene－1,2－dicarboximide, Captan (INN),商品名: 克菌丹]

结构式　$C_9H_8Cl_3NO_2S$



M_r: 300.61

物理和化学性质　浅黄褐晶状粉末，无气味。熔点172～174℃。市售商品(Vancide 89)活性物含量质量分数≥90%。实际上，它不溶于水，在乙醇中溶解度质量分数为0.29%；溶于四氯乙烷、氯仿、二甲苯、环己酮和二氯乙烷。最佳使用pH值为微酸性pH，在酸性介质中稳定。在pH<7时可与非离子、阴离子和阳离子表面活性剂配伍。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	MGC/μg·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}(稀释试验)
金黄色葡萄球菌	50	200
变形杆菌属	250	50～400
大肠埃希氏菌	1000	50～200
贺志杆菌属		200～400
绿脓杆菌	1000	1000
荧光假单胞菌		1000
洋葱假单胞菌		1000
沙门氏菌属		100～200
白色念珠菌		1000
黑曲霉菌		2000
点青霉菌		2000

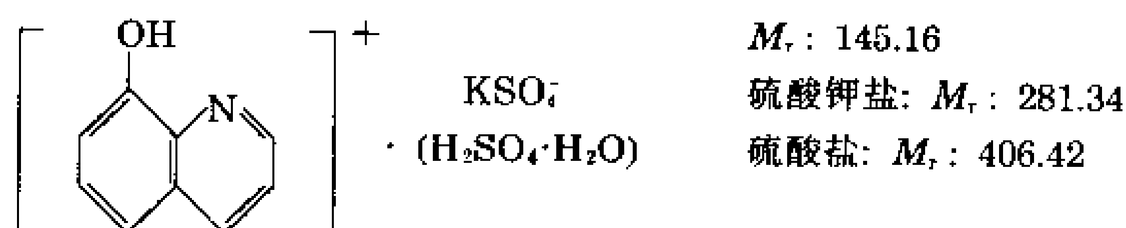
毒理学评价　急性经口毒性: LD_{50}(鼠)9g/kg，LD_{50}(兔)2g/kg。急性腹膜内毒性: LD_{50}(鼠)50～100mg/kg。对人毒性: 大量服人会引起呕吐和腹泻。一次皮肤刺激试验(鼠): 以质量分数为20％悬浮液30ml剂量，每周2次施于皮肤，15％皮肤只稍变浅红色，无刺激作用。慢性毒性试验(鼠): 以质量分数计: 口服剂量0.025％、0.25％和1％，只有1％剂量浓度显示出对生长有抑制性，其他浓度的未见有毒性作用。人敷贴试验: 质量分数为50％活性物水浆状液与皮肤接触24h未显示有刺激性。0.1ml质量分数为0.18％溶液对兔眼睛无刺激作用。不会引起致突变和致畸变作用。

应用　EEC和GB7916—87规定化妆品中最大允许浓度质量分数为0.5％。主要用于肥皂和香波作抑菌剂。农业上用作防霉剂。

市售商品　Vancid 89RE (Vanderbilt), Advacide TMP(Ciba－Geigy)。国内生产厂: 江苏丹阳化工厂。

3. 8－羟基喹啉[8－Hydroxyquinoline, 8－Quinolinol (INN)]

结构式　C_9H_7NO



物理和化学性质　白色针状结晶或晶状粉末。熔点76℃。不溶于水，易溶于乙醇、苯、氯仿、丙酮和稀酸。它常以硫酸盐形式使用。硫酸盐是淡黄色晶状粉末，易溶于水，在甘油中的溶解度1％。它可与很多金属形成螯合物。

在Cu^{2+}、Fe^{2+}和Fe^{3+}离子存在时，8－羟基喹啉对革兰氏阳性细菌有抗菌活性。它对革兰氏阴性细菌的抗菌活性较弱，任何金属的离子对其影响不大。在铜离子存在下，它可灭杀酵母菌，杀灭霉菌也需铜离子存在。铁离子和8－羟基喹啉一起，可使核蛋白和酶系

抗　菌　谱

试验微生物量/~10^6CFU·ml^{-1}	MIC/$\mu g \cdot ml^{-1}$
金黄色葡萄球菌	4
大肠埃希氏菌	64
肺炎克雷伯氏菌	64
绿脓杆菌	128
荧光单胞菌	128
洋葱假单胞菌	128
白色念珠菌	128~256
黑曲霉菌	256~512
点青霉菌	128~256

统中的—SH(巯基)催化氧化。

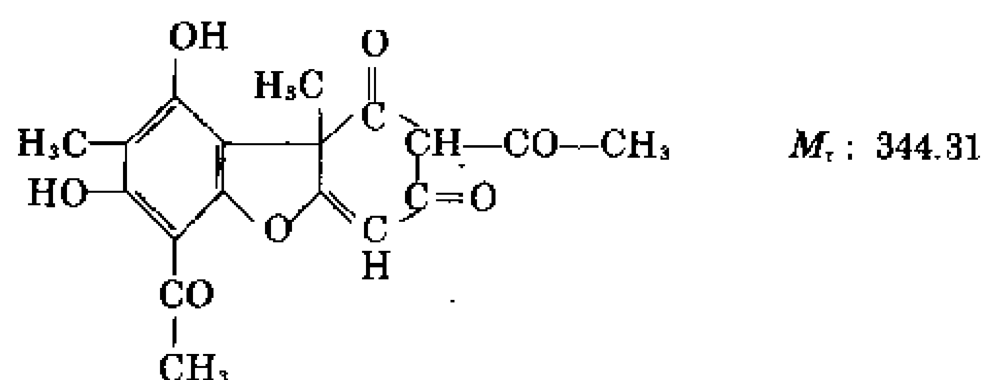
毒理学评价　急性腹膜内毒性：LD_{50}(小鼠)48mg/kg。

应用　EEC和GB7916—87规定化妆品中最大允许浓度质量分数为0.3%，防晒产品和3岁以下儿童用品(如爽身粉)禁用，并应在产品标签上说明"3岁以下儿童禁用"。在处理病菌感染的皮肤和细菌性传染湿疹时，乳液中8－羟基喹啉浓度质量分数为0.001%~0.02%。它也用作消毒剂、防腐剂和杀菌剂，其防霉菌作用强。8－羟基喹啉硫酸钾用于护肤膏霜和乳液中浓度质量分数为0.05%~0.5%。

市售商品　Bioquin (Riedel de Haen)。国内生产厂：北京化工厂。

4. 地衣酸[2,6－Diacetyl－7,9－dihydroxy－8,9 b－dimethyl－1,3(2*H*,9b*H*)－dibenzofurandione,或Usnic　acid；2,6－二乙酰基－7,9－二羟基－8,9b－二甲基－1,3(2－氢,9b氢)－二苯并呋喃;又称松罗酸)

结构式　$C_{18}H_{16}O_7$



物理和化学性质　黄色晶状粉末。熔点204°C。溶解度(以质量分数计)：水0.01%，乙醇0.02%，异丙醇0.28%，油类0.1%~0.3%，丙酮0.77%。对热(250°C)和光稳定，水溶液不稳定。

毒理学评价　急性静脉内毒性：LD_{50}(鼠)30mg/kg，LD_{50}(小鼠)25mg/kg。急性皮下毒性：LD_{50}(鼠)700mg/kg。无致敏作用。

应用　EEC和GB7916—87规定化妆品中最大允许浓度质量分数为0.2%。主要用于抗粉刺的制剂(质量分数为0.1%~0.3%)和祛臭剂。也可用作局部化疗剂。

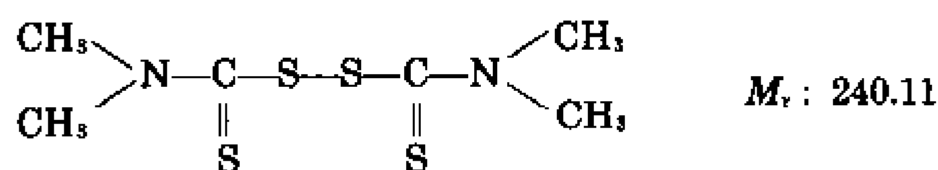
抗　菌　谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}
金黄色葡萄球菌	4～10
粪链球菌	6～8
大肠埃希氏菌	>1000
绿脓杆菌	>1000
结核杆菌	10～50

市售商品　Usnic acid (H.Passed GmbH)。

5. 四甲基秋兰姆二硫化物(Tetramethyl thiuram disulfide, 简写TMTD)

结构式　$C_6H_{12}N_2S_4$



物理和化学性质　白色晶状粉末。熔化温度范围155～156°C，相对密度(20°/4°C)1.29。不溶于水，微溶于稀氢氧化钠、汽油，溶于乙醇、乙醚、苯、氯仿、四氯化碳和二氯乙烷等有机溶剂。会变色，稳定性低，分解时带有硫气味。

抗菌谱　对革兰氏阳性细菌抗菌活性高，对革兰氏阴性细菌也比其他一般杀菌剂强。

毒理学评价　对皮肤有刺激性，主要由氧化产物引起。

用途　主要用作肥皂的抗菌剂，质量分数为1%TMTD含量肥皂，使用7天后，皮肤上的细菌可减少76%。

市售商品　国产TMTD(上海市新浜化工厂)。

四、杀菌剂的协同效应

在医学上经常将各种药物混合使用，其目的是为了提高和改善药物的作用能力。杀菌剂的混合使用确实增强了抗菌作用，其主要目的是扩大抗菌谱和作用范围，增强抗微生物的作用。协同效应是指组成混合杀菌剂的抗菌作用比个别杀菌剂简单地相加的抗菌作用大，它是一种增效的效应，而不是简单的加和效应。表1－6－4列出一些杀菌剂的协同效应。

表 1-6-4　　一些杀菌剂的协同效应

杀　菌　剂	有协同效应的杀菌剂对
卤代双酚类	芳香酰基苯胺、卤代二苯脲
三氯二苯脲类[40]	六氯酚、硫双二氯酚、四氯酚
六氯酚	硫双二氯酚
2－羟基－5－氯苯甲酸[41]	3′,4′－二氯酰苯胺、3,4′－二氯酰苯胺、4′－氯酰苯胺
双酚类[42]	有机汞化合物

杀菌剂之间，除有协同效应外，还会存在"拮抗效应"，即：使用混合杀菌剂的抑制浓度要高于个别杀菌剂简单地相加的浓度。

五、杀菌剂在化妆品和盥洗用品中的应用

杀菌剂在化妆品和盥洗用品的应用，主要是用于兼有卫生、清洁和化妆功效的目的产品，特别是药皂，也包括一些疗效化妆品(表1－6－5和表1－6－6)。杀菌剂、腐防剂和清毒剂应用时往往是互有重叠的，这要视不同对象和使用浓度而异。

表 1-6-5　　盥洗用品常用的杀菌剂

产品类型	使用的杀菌剂
抗菌药皂	煤酚、三氯二苯脲、3,4′,5－三溴水杨酰苯胺、六氯酚
一般消毒和杀菌	洗必泰、十六烷基三甲基溴化铵、4－氯－3,5－二甲苯酚
药用乳液	洗必泰、二氯苯氧氯酚、碘伏、六氯酚
杀菌膏霜和油膏	洗必泰、十六烷基三甲基溴化铵、酚、间苯二酚、硫磺
祛头屑和药用香波	吡啶硫酮锌、硫化硒、煤酚、二氯苯氧氯酚、六氯酚
祛臭剂和止汗剂(包括妇女卫生用品)	酚基磺酸锌、洗必泰、二氯苯氧氯酚、季铵盐、六氯酚
牙膏和口腔清洁剂	季铵盐、洗必泰、六氯酚

表 1-6-6　　含各种杀菌剂的药皂使用后皮肤菌群的变化

杀菌剂 (含量w/%)	试验天数/d	菌群减少率/%
六氯粉(2%)	2	87.7
二氯苯氧氯酚(0.75%)	2	56.2
氯氟苯脲(0.5%)	3	90.0
二氯苯氧氯酚(1%)	3	92.0
二氯苯氧氯酚(2%)	3	95.0
二氯苯氧氯酚(0.6%)	4	60
六氯酚(2%)	7	81
硫双二氯酚(2%)	7	77
四甲基秋兰姆二硫化物(2%)	7	76
三氯二苯脲(2%)	7	72
三溴水杨酰苯胺(0.5%)	7	65
四氯水杨酰苯胺(0.5%)	7	84
三氯二苯脲(1%)	12	91.7
三氯二苯脲(2%)	12	97.8
六氯酚(2%)	28	63～90
三氯二苯脲(2%)	28	89～97

参考文献

〔1〕 M.J.小佩尔扎等编著，武汉大学生物学系微生物学教研室译：《微生物学》，239～296页，北京，科学出版社，1987年。

〔2〕 Lueck, E. : Antimicrobial Food Additives—Characteristics, Uses, Effects, Springer－Verlag, Berlin, 1980, pp.2～56
〔3〕 芝崎　勋著，许有成译：《新编食品杀菌工艺学》，第1版，274～258页，北京，农业出版社，1990年。
〔4〕 Wilkinson, J.B. et al. Eds: Harry's Cosmeticology, Chemical Publishing Company, Inc., New York, 1982, pp.653～674
〔5〕 Kabara, J.J.Eds: Cosmitie and Drug Preservation—Principles and Practice, Marcell Dekker, Inc., New York and Basel, 1984, pp.605～745
〔6〕 Nater, J.P.et al.: Unwanted Effects of Cosmetics and Drugs used in Dermatology, Second Edition, Elsevier—Amsterdam—New York—London, 1985, pp.44～52, 389～397
〔7〕 Burry, J.N. et al.: Environmental dermatitis: Patch tests in 1000 Cases of allergic contact dermatitis, Med. J.Aust., 2,681(1973)
〔8〕 Storrs, F.: Para－chloro－meta－xylenol allergic contact dermatitis in seven individuals, Contact Dermatitis, 1,211(1975)
〔9〕 Henry, S.M. and Jacobs, Cosmetics & Toiletries, Vol.96：29(1981)
〔10〕 Burry, J.N. et al.: Chlorocresol sensitivity, Contact Dermatitis, 1,41 (1975)
〔11〕 Dooms－Goossens, A.et al.: Chlorocresol and chloroacetamide allergens in medications, glus and cosmetics, Contact Dermatitis, 7,51 (1981)
〔12〕 Oleffe, J.A.: Allergy to chlorocresol and propylene glycol in a steroid cream, contact Dermatitis, 5,53 (1979)
〔13〕 Dr. K. Richer, GMBH Berlin, Information and product specification, "Deodorant Richter/k", Berlin, October 24,1979
〔14〕 Adams, R.M.: Allergic contact dermatitis due to *o*－phenylphenol, Contact Dermatitis, 7,332 (1981)
〔15〕 Sykes, G.: Disinfection and sterilization, 2nd ed. Spon, London (1965), pp.319
〔16〕 Epstein, E.: Dichlorophene allergy, Am. Allergy, 24, 437 (1966)
〔17〕 Schorr, W.F.: Dichlorophene (G－4) allergy, Arch Derm., 102, 515(1970)
〔18〕 Vaterlaus, B.P. et al.: J.Soc. Cosmet, chem., 24：291 (1973)
〔19〕 Baker, H. et al.: Primary irritant dermatitis of the scrotum due to Hexachlorophene. Arch. Derm., 99, 693 (1974)
〔20〕 Romaguera, C.: Statistical and Comparative study of 4600 patients tested in Barcelona (1973～1977), Contact Dermatitis 6, 309, 1980
〔21〕 卓祥奋，赵章楣：《季铵盐菌灭藻剂》，见《日用化学工业》，1988(3)，33～35页。
〔22〕 夏咏梅：《抗菌表面活性剂》，见《日用化学工业》，1988(2)，17～21页。
〔23〕 赵章楣，章志兴：《季铵盐型阳离子杀菌剂的近期发展》，见《表面活性剂工业》，1991(4)，1～5页。
〔24〕 August, P.J.: Cutaneous necrosis due to cetrimide application, Brit.med,J., 1,70 (1975)
〔25〕 Fisher, A.A.:Allergic reactions to feminine hygiene sprays, Arch Derm, 108, 801 (1973)
〔26〕 Shoji, A. Contact dermatitis from Chlorhexidine, Contact Dermatitis, 9, 156 (1983)
〔27〕 Dolles, O.K. et al: Tooth staining during 2 years use of Chlorhexidine and fluorid－containing dentifrces, Scand, J. dent, Rev. 87,268 (1979)
〔28〕 Rietschel, R.L. et al.: Ocular inflammation in Patients using soft contact lenses, Arch. Derm., 118, 147 (1982)
〔29〕 Fisher, A.A.: Allergic reactions to Merthiolate (thimerosal), Cutis, 27, 580 (1981)

〔30〕 Morris, G.E. Dermatoses from phenymercuric salts, Arch. environm. Hlth,1, 53 (1969)
〔31〕 Henry. S.M. and Jacobs, G.: Cosmetic & Toiletries, Vol.96, 37 (1981)
〔32〕 Olin chemical, Omadine, Information No.735～026 (1980)
〔33〕 Lansdown, A., 吴鸿选译:《抗头皮屑香波—吡啶硫酮锌用作有效处理剂的观测》, 见《日用化学工业译丛》, 1987(3), 50～52页。
〔34〕 Muston, H.L. et al.: Contact dermatitis from zinc pyrithione, an antidandruff agent, Contact Dermatitis, 5, 576 (1979)
〔35〕 Yates, V.M. et al.: Contactallergic sensitivity to zinc pyrithion followed by the photo sensitivity dermatitis and actinic reticuloid, Contact Dermatitis, 6, 349 (1980)
〔36〕 Ho st A.G.: Octopirox, Jan. 1991
〔37〕 Watanabe Y. et al: Clinical Evaluation of Hair Shampoo and Hair Rinse Containing Piroctone Olamine, J.Japanese Cosmet. Science Soc., Vol.6, No.2, 79～99 (1982)
〔38〕 Futterer, E.: Antidandruff Hair Tonic Containing Piroctone Olamine, Cosmetics & Toiletries, Vol.103, No.2, 49～52 (1988)
〔39〕 Black, J.G. et al.: Percutaneous Absrption of Octopirox, Fd. Chem. Toxic., Vol.26, 53～58 (1988)
〔40〕 Maibach, H.I. et al.: Triclocarban: evaluation of contact dermatitis potential in man, Contact Dermatitis, 4, 62 (1978)
〔41〕 US Patent 3 177 115 Armor and co, 12 June 1958
〔42〕 Casely, R.E. et al., J.Soc cosmet. Chem., 19, 159(1968)
〔43〕 Barr, F.S. et al., J.Pharm.Sci., 59, 262(1970)

第七章 防 腐 剂

在现代化的工业社会里，工业生产追求快速发展，但在流通领域中，产品往往很难快速地输送到市场或消费者之手。在这段时间里，短则也需要2～3周，长则几个月或一年。对于生产者总希望其产品完好如初，不致发生变质，而化妆品和食物这方面的问题尤为突出。化妆品的原料多数是易受微生物侵蚀、较容易导致产品变质的。早期，人们主要着重于产品变质引起外观和感观的变化，使产品不能出售，造成经济损失，而对变坏的产品引起消费者健康的危害有所忽略。近年来，化妆品工业使用的天然原料和各种功能性添加剂日趋增多、产品更易被微生物所侵蚀；此外，随着科学技术和社会经济的发展，消费者的产品安全意识增强，化妆品防腐问题越来越受到重视。从而，世界各国对化妆品防腐剂的审查和法规也日趋严格和完善。

根据目前对微生物控制的研究成果，除了物理方面的原因和原料不配伍外，关于化妆品变质的机理有两种：一种是由于微生物(包括细菌、霉菌和酵母菌)引起的腐败；另一种是由于氧化引起的酸败，往往这两种机理同时发生。防止酸败是抗氧化问题，这将在下一章讨论。本章只讨论微生物引起的腐败问题，即防腐剂问题。

防腐剂(Preservatives)[1,2]是指可以阻止产品内微生物的生长或阻止与产品反应的微生物生长的物质。在化妆品中，防腐剂的作用是保护产品，使之免受微生物污染，延长产品货架寿命；确保产品的安全性，防止消费者因使用受微生物污染的产品而引起可能的感染。一般情况下，健康的人能抵御在皮肤上存在的微生物的侵蚀，但是，新生的、衰老的和病变的皮肤易受感染，防腐剂在这样的情况下也有防止消费者皮肤上的细菌引起感染的作用。

第一节 化妆品的变质与微生物的关系

一、化妆品的变质和微生物的新陈代谢

微生物可以利用其周围环境存在的各种物质进行生长和繁殖。在考虑微生物使化妆品变质时，必须考虑到在其中存在的各种化学或生物化学的反应和这些反应发生的速度，即微生物的新陈代谢过程。

细菌和霉菌广泛地存在于自然界中，在地表面，几乎找不到一个地方不存在细菌或霉菌。只有在彻底消毒过的地方，健康的动物和植物内部组织内才找不到这些微生物。在微生物生长时，可能引起它们周围环境或介质急速和明显的变化；在新的原生质合成的暂短过程中，伴随着复杂的化学和生物化学的反应。这些反应全是在酶的催化下进行的。微生物的新陈代谢是由无数的复杂的生化反应组成的。新陈代谢包括物质的分解代谢和合成代谢两方面。

分解代谢是指各种营养物质或细胞内物质降解为简单的化合物，同时，伴随着能量的

释放过程，它是异化过程。

合成代谢是指简单的小分子合成为复杂的大分子乃至细胞结构。这一过程伴随着能量的吸收，是同化过程。

分解代谢为合成代谢提供原料和能量，而合成代谢又是分解代谢的基础。它们在生物体内偶联进行，相互对立而又统一，是细菌生命活动中最基本的过程。微生物新陈代谢过程中存在的一些基本反应[3]：

① 水解反应：分子遇水，发生分解，在易被水解的链上断裂。

② 脱水反应：从一个或多个分子脱除水分。

③ 氧化反应：分子脱去氢原子或与氧结合，在这过程中伴随着电荷数目的变化。

④ 还原反应：分子脱去氧原子或与氢结合，与氧化反应是相反的反应。

⑤ 脱羧反应：分子脱去CO_2，很多发酵过程包含有脱羧反应。

⑥ 脱氨(基)反应：分子脱去—NH_2，即氨基酸的分解反应。

⑦ 磷酸化反应：分子与磷酸发生酯化反应，过程中伴随磷酸基的转移。

⑧ 脱磷酸化反应：磷酸化的化合物水解，除去磷酸，它与磷酸化反应是相反的反应。

在维持各种不同微生物生长的某一产品中，它们的新陈代谢过程会产生多种多样的产物。在这样混合群体的繁殖过程中，不同微生物之间存在着对必需的营养物的竞争。只有那些能在困难环境中活下来，能使其周围环境转变成适于它生存的微生物才能保存下来，这些微生物利用已改变的介质，作为它生长的培养基，继续生存着。在利用这酶解物的过程中，有些微生物的新陈代谢过程会产生一些酸和其他产物，这些产物会限制和抑制微生物生长。在大多数情况下，很多微生物能产生中和反应，一定程度上稳定了它们的生长介质，维持其生长成繁殖条件。

化妆品受到微生物污染引起变质，有时在产物的外观可以看得出来，例如，霉菌和酵母菌较常在包装盖边沿和衬垫上发现霉点；受污染的产品中出现混浊和沉淀、颜色变化、pH值改变、气体放出、发泡和发胀、气味变化，乳液破乳或成块等。这些都表明产品受到微生物污染作用。有些微生物还会产生一些有毒的物质，这些毒素会引起皮肤过敏，严重的对人体还有伤害作用。革兰氏阳性菌(如金黄色葡萄球菌)会产生外毒素(exotoxin)，其毒性强，对机体组织有选择性的毒性，具有抗原性。革兰氏阴性菌会产生内毒素(endoxin)。如果添加防腐剂的剂量不足，在几个月后，微生物会逐渐适应周围的环境，开始生成或繁殖。这个过程包括逐渐改变产品的pH值，造成适应微生物最佳的生长条件，也会增加其抗防腐剂的作用，使防腐剂降解。假单胞菌属对洗涤用品常用的防腐剂，如尼泊金酯类和新洁而灭显示出较强的抗药性，它可使洗涤剂降解。分枝芽胞菌属会使尼泊金酯类水解，使防腐剂失效。

二、化妆品的微生物污染及其临床的重要性

化妆品微生物的污染无论在未使用过的化妆品中，还是在使用过的化妆品中都较普遍的存在着。一些文献[4~7]曾报道过其统计结果，见表1－7－1。表1－7－2列出一些曾在化妆品和盥洗用品分离出来的菌群。表1－7－3列出一些类别化妆品中发现的菌群。

表 1-7-1　　一些化妆品微生物污染的统计研究

产　　品	使用情况	污染率/%	最常分离出的微生物
250种化妆品(广范围的)[4]	未使用	24.4	假单胞菌属和其他革兰氏阴性细菌。最常污染的产品是手和体用乳液、液体眼线膏、眼影粉饼
222种化妆品,(广范围的化妆品,其中含79种眼用化妆品)[5]	使用过	49	金黄色葡萄球菌。35%眼用化妆品被污染。部分使用过和未使用过的化妆品中分离出革兰氏阴性杆菌属
58种眼用化妆品[6]	未使用	3.4	革兰氏阴性杆菌,如大肠埃希氏菌
428种眼用化妆品	使用过	12	霉菌,主要是青霉菌属和支胞子菌属。酵母,主要是深红酵母菌和近平滑假丝酵母菌
		43	细菌,主要是单兰氏阳性细球菌属,17种产品含有革兰氏阴性杆菌属,6种产品含有绿脓杆菌
200种睫毛油[7]	未使用过	1.5	-
	使用过	60	最常见的是金黄色葡萄球菌和细球菌

表 1-7-2　　一些在化妆品和盥洗用品分离出来的微生物[8]

霉　　菌	细　　菌	酵母菌
犁头霉菌属	不动杆菌属	假丝酵母菌属
链格胞霉菌属	产碱菌属	念珠菌属
曲霉属	芽胞杆菌属	色串胞属
产柠檬酸霉菌属	类白喉菌属	接合酵母菌属
分枝芽胞菌属	肠杆菌属	
暗色胞菌属	肠球菌属	
镰胞霉菌属	大肠杆菌属	
地丝菌属	克雷伯氏菌属	
甘蔗长蠕胞菌属	微球菌属	
单胞枝霉菌属	变形杆菌属	
毛霉菌属	假单胞菌属	
拟青霉菌属	八叠球菌属	
青霉菌属	沙雷菌属	
点霉菌属	葡萄球菌属	
出芽菌霉菌属	链球菌属	
根霉菌属	产气杆菌属	
枝霉菌属		
单端胞霉菌属		
轮枝胞霉菌属		

表 1-7-3　　一些化妆品类别和包装物发现的菌群[8]

产品类别	发现的菌群
婴儿爽身粉	枯草芽胞杆菌、黑曲霉菌、点青霉菌、变白色球菌、有隔膜白霉菌、酒曲霉菌、轮霉菌属、丝状菌属
嗜喱型产品 (含天然和合成粘胶)	马铃薯杆菌、荧光假单胞菌、无色解脂霉菌、草状芽胞菌、玫瑰色微球菌、大肠埃希氏菌
膏霜类产品	无色解脂霉菌、变白色球菌、藤黄八叠球菌、接合酵母菌属、青霉球菌、黑曲霉菌、黄曲霉菌、霉白霉菌、葡萄状白霉菌、丝状菌属、黑根霉菌、蒌垂杆菌、马铃薯杆菌、白色葡萄球菌、大肠埃希氏菌、副大肠埃希氏菌
液体香波	假单胞菌属、产气杆菌属、克雷伯氏菌属、无色菌属、产碱菌属
胭脂、口红类	马铃薯杆菌、接合酵母菌属、青霉菌属、曲霉菌属
牙膏类	枯草芽胞菌、毛虫假单胞菌属、肠球菌属、生膜菌属、大肠埃希氏菌属
肥皂	出芽茁霉菌属、小帚样霉菌
包装物: 纸盒 玻璃纸	枯草芽胞菌、点青霉菌、尖顶酸母菌 尖顶酸母菌、青霉菌属

目前，各国对医药品、化妆品的微生物学评定尚无统一的标准。一般说，对婴儿用及眼用医药品、化妆品的规定标准要求较严。规定包括活菌数量和特定菌检出种类的两个方面的限制。特定菌(Special micro-organism)是医药品中不得检出的特定微生物，特定菌除致病微生物外，还包括条件致病微生物。各国间共同的特定菌有绿脓杆菌、葡萄球菌、大肠杆菌和肺炎杆菌(克雷伯氏菌属)。我国化妆品卫生标准GB7916—87规定化妆品每克或每毫升产品中不得检出粪大肠菌群、绿脓杆菌和金黄色葡萄球菌。

Duningan[9]认为，化妆品中下列菌属对健康有危害：假单胞菌属、变形杆菌属、葡萄球菌属、链球菌属、沙雷氏菌属、青霉菌属、曲霉菌属、假丝酵母菌属和念珠菌属。美国的Bruch[10]经过广泛的调查认为特定菌的选定，除根据微生物性状外、也应根据使用的目的和应用部位等不同而异。对外表皮有危害的菌属有：绿脓杆菌、蒌垂杆菌、克雷伯氏菌属、产气荚膜梭菌、破伤风杆菌、金黄色葡萄球菌、诺非氏梭菌、假单胞菌属;对于眼用化妆品中有害的微生物有：绿脓杆菌、假单胞菌属、金黄色葡萄球菌。

三、化妆品中微生物的生长

化妆品中细菌、酵母菌和霉菌的存活和繁殖依赖于一些环境因素。表1-7-4列出微生物生长所需的物理和化学因素。

表 1-7-4　　微生物生长所需的物理和化学因素

物理因素	化学因素
① 温度	① 水
② 生长介质(即产品)pH值	② 营养物(C,N,P,S源)
③ 渗透压或水的活性	③ 矿物质
④ 静水压	④ 氧(即合适的氧化还原电势)
⑤ 不存在有害的辐射(UV,离子辐射)	⑤ 有机生长因子

(一) 水的含量

微生物的细胞组分的合成取决于水的存在，在乳液中水相的物理和化学特性是决定微生物生长的主要因素。在介质中水的可利用率可用下式表示[11]：

$$A_W=\frac{\text{溶液的水蒸气压力(介质)}}{\text{相同温度下纯水的蒸汽压力}}$$

水的可利用率A_W可随浓度而改变。固体介质水的含量低，A_W很小。除含糖量和其他物质含量很高的化妆品外，一般化妆品中A_W都超过0.95，完全满足微生物生长的需要。在一些含糖量高和一些粉饼类的产品中，其A_W低至0.65，一些易于渗透的酵母和干食的霉菌也会存在。

一般情况下，水为连续相的乳液比油为连续相的乳液易受细菌的侵袭。较普遍的观点认为：只有在含水的环境中微生物才能存活；但也有人发现在无水碳氢化合物中微生物可长期存活。无水的化妆品也显示出支持其中沾污的微生物生长的性质。这样的情况下，可能是通过使用过程或空气中水汽冷凝，使潮气进入产品内，提供微生物生长所需的水分。在乳液中，微生物有可能从油相迁移至水相，也不可能排除有相反方向的迁移，其结果油相也不可能是完全无水的。由于微生物易于吸附在油－水界面上，它们可使乳液中的三甘油酯降解。在微生物生长的过程中会产生脂肪酸和甘油。如将等量的绿脓杆菌接种到一系列油－水比不同的乳液中，可发现随着水含量的增加，生长的微生物数增加。产品配方中水的含量对微生物生长起着很大的作用。

(二) 营养物的含量

化妆品的配方是复杂的，配方中存在很多可供微生物生成的组分。一般含有蜡类、脂肪、酯类和乳化剂等，有些含蛋白质、糖、维生素和矿物质等，这些物质都不同程度的对微生物引起的变质很敏感(表1－7－5)。

表 1-7-5　　微生物对化妆品组分的利用

被利用的组分	相关的微生物	所需A_w值	最佳pH范围
糖类	易渗透的酵母菌	0.60～0.65	4～6
脂肪类：16～18醇	假单胞菌属	0.95～1.0	6～8
聚乙二醇	葡萄球菌属	0.90～0.95	5～7
甘油	大肠菌属	0.95～1.0	6～8
蜡类	曲霉菌属	0.80～0.87	5～7
蛋白质残留物	假单胞菌属	0.95～1.0	6～8

微生物的生长都需要某些形式的碳、氮、硫和磷源。为了使活的微生物正常生长还需要若干微量的金属元素(即矿物质，如钠、钾、钙、镁、锰、铁、铜和钴)、维生素和类似维生素的化合物，此外，微生物生长所需的能源有光能和化学能。化学能是依靠介质中有机化合物的氧化作用提供的能量。这些因素和水分构成了微生物生长所需的化学因素。

甘油、山梨醇，甚至表面活性剂(特别是非离子表面活性剂)在低浓度时都会被微生物新陈代谢。绿脓杆菌、黑曲霉、点青霉和白色串珠菌可使非离子表面活性剂的酯键裂解。微生物能存活和生长于酯类的表面活性剂和使它们裂解。组分的化学结构决定其受微生物袭击的灵敏度，有些细菌能使分子末端甲基氧化成羰基；烷基醇硫酸酯盐类、磺化脂肪酸、酰胺和酯类很快地被降解；而烷基芳香烷磺酸酯和高相对分子质量的聚乙二醇的衍生

物被分解就较慢。有6种假单胞属的菌群能使烷基醇硫酸酯盐类降解。

很多用作增稠剂的植物胶质是微生物生长较好的营养组分。胞外酶可使聚多糖解聚，淀粉酶可使淀粉降解，纤维素酶可使羧甲基纤维素降解。甲基和乙基纤维素耐降解性较好。

(三) pH值

对于大多数细菌来说，生长最合适的pH值范围6.5～7.0之间；但一般有较大的容忍度，在pH5.5～8.0也可存活和生长；少数细菌能在极端的pH值范围内生长。少数酵母菌和嗜酸霉菌在pH值低至3.5时，仍能存活和生长。大多数化妆品和盥洗用品的pH值范围都适于微生物生长。当微生物利用化妆品中的营养物生长时，可能会使产品pH值发生变化，这一变化可能很大，以致于最终抑制微生物进一步生长；也有可能影响防腐剂的效力。pH值对微生物生长的影响是较复杂的，不同配方，特别防腐剂不同，影响的程度就变化较大。一般来说，产品的pH值将影响可利用组分的电离度和细菌及霉菌的细菌壁的电荷，决定酶的生成和活性，因而，对营养物可利用性和微生物细菌同化难易起着调节的作用。

(四) 渗透压的作用

活的半透膜包围着所有微生物，构成细胞膜。渗透压的变化会导致细胞膜的破裂，也可引起膜的收缩和微生物脱水。渗透压对微生物生长有限制作用。由于渗透压的原因，其浓度质量分数为40％～50％的甘油和山梨醇对微生物生长有抑制作用。高浓度的电解质也有相似限制作用。一切浓的产物可能有自防腐作用，但稀释后由于渗透压变化，又回复到适于微生物生长的条件，产品又会较易变质。也有一些细菌叫专性耐高盐细菌，只有在培养基含有高浓度盐($w=10\%\sim15\%$)时才生长。

(五) 表面张力和氧的作用

大多数化妆品的配方都含有表面活性剂。表面活性剂有降低表面张力的作用，它是影响细菌生长的因素之一。很多革兰氏阴性细菌，特别是大肠菌可很好的在表面活性剂包围的介质中生长，而大多数革兰氏阳性细菌在表面张力低时(0.05N/m)不能很好地生长。阳离子表面活性剂对很多有机体有毒性，阴离子表面活性剂毒性很少，非离子表面活性剂几乎没有毒性。表面张力本身不是限制微生物生长的突出的因素，但它将影响到有毒基团与表面活性剂分子的缔合作用。

大多数有机体，引起产物变质的细菌和酵母菌都是需氧的，它的新陈代谢与可利用的氧有关。除气雾剂的压力容器内，大多数化妆品的容器中都可提供微生物生长所需的氧。氧除了微生物新陈代谢所需外，还会使不饱和的组分和易氧化的组分氧化，引起酸败。

(六) 温度的影响

细菌生长最适宜的温度为30～37°C，霉菌和酵母为20～25°C。在酷热的环境(如阳光下，热货车和仓库)贮存的产品容易变坏。由于微生物整个生长过程依赖于化学反应，而温度又影响这些反应的速率，所以，温度明显地影响着细菌的生长形式。温度能部分地决定生长速率和有机体生长的总量；温度的变化也可以影响代谢过程和细胞形态。每种细菌在一定温度范围内生长，有其最适生长温度。

(七) 产物中防腐剂体系的抗菌谱

在作为微生物生长的自然环境的化妆品中，存在着微生物之间对营养物的竞争，这样，使得某些微生物存活和生长比另一些容易。防腐剂的抗菌谱是有限的，那些对所使用

的防腐剂体系不敏感的菌群就容易在产品中存活和生长。

四、防腐剂作用的一般机理

防腐剂不但抑制细菌、霉菌和酵母菌的新陈代谢，而且，抑制其生长和繁殖。防腐剂抗微生物的作用，只有在以足够浓度与微生物细胞直接接触的情况下，才能产生作用。

(一) 抑菌和灭菌作用

在实际工作中，有抑菌和灭菌作用之区别。但从抗菌机理考虑，这种区别是不尽合理的。其两种作用在微生物死亡率方面是不同的。在化妆品中添加防腐剂后，经过一个长的时间，它的效果不是杀死微生物，即使在防腐剂存在时，微生物还是生长。这主要取决于使用防腐剂的剂量。

防腐剂与消毒剂不同之处是消毒剂要使微生物在短时间内很快地死亡，而防腐剂则是根据其种类，在通常使用浓度下，需要经过几天或几周时间，最后才能达到杀死所有微生物的状态。在防腐剂的作用下，杀死微生物的时间符合单分子反应的关系式：

$$K=\frac{1}{t}\times\ln\frac{Z_0}{Z_t} \quad 或 \quad Z_t=Z_0\times e^{-kt}$$

式中：k——死亡率常数；

t——杀死微生物所需的时间；

Z_0——防腐剂开始起作用时的活细胞数；

Z_t——经过时间t以后的活细胞数。

严格地说，只有防腐剂的剂量相当高时，并且遗传上是均匀的细胞质，在预先设定的一个封闭系统中(即防腐剂不蒸发、pH值不变和没有二次污染)，上述公式才能成立。但上述公式的对于研究化妆品中防腐剂的作用仍然是很好的依据。

实验和实际情况说明，随着防腐剂浓度的增加，微生物生长速度变得缓慢，而其死亡率的速度则加快。如果防腐剂的浓度是在杀灭剂量的范围内，首先大多数的微生物被杀死，随后，残存的微生物又重新开始繁殖。防腐剂只有在浓度适当时，才能发挥有效的作用。

即使防腐剂的效果不是直接取决于微生物存在的数量，但实际上，应力图在微生物的数量还比较少的时候采取防腐措施。也就是说，在最初的停滞阶段，而不是在指数对数生长期中抑制微生物。防腐剂并不是用来在已经含有大量细菌群的基质中杀死微生物，事实上，就大多数防腐剂的使用浓度来说，这是根本不可能的。

(二) 防腐剂对微生物细胞的作用

防腐剂对微生物的作用，只有在以足够的浓度与微生物细胞直接接触的情况下，才能产生作用。防腐剂(或杀菌剂)先是与胞外膜相接触，进行吸附，穿过细胞膜进入原生质内，然后，才能在各个部位发挥药效，阻碍细胞繁殖或将细胞杀死。实际上，杀死或抑制微生物是基于多种高选择性的多种效应，各种防腐剂(或杀菌剂)都有其活性作用标的部位，即细胞对某种药物存在敏感性最强的部位(即直接作用点，见表1－7－6)。

防腐剂(或杀菌剂)抑制和杀灭微生物的效应不仅包括物理的、物理化学的机理，而且，还包括纯粹的生物化学反应，尤其是对酶的抑制作用，通常是几种不同因素产生某种积累效应。实际上，主要是防腐剂对细胞壁和细胞膜产生的效应；对酶活性或对细胞原生质部

表 1-7-6　　防腐剂(或杀菌剂)活性作用标的部位[11]

活性作用标的部位	防腐剂(或杀菌剂)
膜的活性	季铵化合物、洗必泰、苯氧基乙醇、乙醇和苯乙醇、酚类
SH酶	汞的化合物，2-溴-2-硝基-1，3-丙二醇
COOH酶	甲醛和甲醛供体
NH_2酶	甲醛和甲醛供体
核酸	吖啶类
蛋白质变性	酚类和甲醛

分的遗传微粒结构产生影响。

细菌细胞中的细胞壁和其中的半渗透膜不能受到损伤，否则，细菌生长受到抑制或失去生存能力。细胞壁是一种重要的保护层，但同时细胞壁本身是经不起袭击的。许多防腐剂，其中，如酚类之所以具有抗微生物作用，是由于能够破坏或损伤细胞壁或者干扰细胞壁合成的机理。

总的看来，防腐剂最重要的因素可能是抑制一些酶的反应，或者抑制微生物细胞中酶的合成。这些过程可能抑制细胞中基础代谢的酶系，或者抑制细胞重要成分的合成，如蛋白质合成和核酸的合成。

五、理想的防腐剂

迄今为止，还没有发现一种防腐剂可安全和有效地应用于所有类型的化妆品或洗涤用品。"理想化"防腐剂是不会或不可能存在的，但讨论理想的防腐剂要求对选择有效的防腐剂体系和开发新的防腐剂还是具有重要的意义。Orth和Lutes[12~15]等人提出"理想"防腐剂应有下列特性：

① 应具有广谱活性，即防腐剂杀死微生物的能力(最基本的性质)。理想的防腐剂应对革兰氏阳性和阳性菌及真菌(酵母菌和霉菌)同样有效。一般说来，大多数防腐剂或对抗细菌有效或对抗真菌有效，但不能同时对两者都有效。

② 在化妆品生产过程和预期保存期内所有极端条件下稳定(包括pH值和温度)和有效，即保持其抗微生物作用、具有对光和热的稳定性。使用低浓度便可发挥功效。

③ 与配方中其他制剂和包装材料配伍，不会因此而引起抗菌作用失效。

④ 不会改变或影响产品的外观和物理特性(如颜色、气味和结构)。

⑤ 有合适的水/油分配系数，确保产品中水相防腐剂达到其有效浓度。

⑥ 应能较快的使微生物失活，足以防止微生物对防腐剂体系的适应作用。

⑦ 长期使用安全，即经口摄入毒性很低、无刺激作用和致敏作用。

⑧ 符合政府有关法规或标准(各国政府对化妆品防腐剂使用都有规定和限制。我国有GB7916—87)。

⑨ 价格合适，易于采购。

尽管现今有近十种化妆品防腐剂使用频度较大，但没有单一品种防腐剂可满足上述所有要求。特别应注意到，在实验室生长介质中所得到防腐剂效能的数据，未经严格的试

验，不能直接推广应用于复杂的化妆品配方体系中。

六、影响防腐剂抗菌作用的主要因素

根据美国FDA统计[16]，化妆品使用的防腐剂和对防腐有贡献的制剂有130多种，使用频度较大的也有近50种。化妆品配方和所用的原料也日趋多样化，这样，就使研究和讨论影响防腐剂抗菌作用的因素增加了不少困难。在讨论这些影响因素时，只能作一些简化，较少地考虑这些因素的相互作用；但实际上，在某一个配方体系中，有多种因素使防腐剂失效。表1－7－7列出这些因素和相关的物质。此外，一些动力学的因素(如时间、温度和防腐剂的浓度)也对防腐剂的抗菌作用有很大的影响。对这些因素进行讨论，有助于选择和应用各种防腐剂。

表 1-7-7　　引起防腐剂失活的因素

反应类型	相关联的物质
pH值变化	酸、碱(包括玻璃容器)、强酸弱碱生成的盐或弱酸强碱生成的盐
吸附和(或)配位作用	粉末、凝胶(天然或合成的)、蛋白质和过滤介质
加溶和(或)配位作用	聚氧乙烯衍生物、皂类等
相分配作用	油溶性防腐剂
其他反应	
不配伍性	防腐剂与某化合物反应
光敏性	季铵盐、酚类和含汞化合物
氧的不稳定性	不饱和有机化合物，如山梨酸
挥发性	酚类、醇类

(一) pH的影响

一般来说，细菌繁殖较佳的pH值范围是弱碱性，而霉菌和酵母菌在酸性pH值范围易繁殖；但也有一些微生物可在极端的pH值范围生长。假单胞菌属可在低至pH＝1.5的条件下生长，黑曲霉菌在pH＝10.5的介质中很容易繁殖，在pH＝2～11范围内都会有一种或数种细菌可能生长。理想的防腐剂应在上述的这样pH值范围不会失活。实际上，很多防腐剂在酸性pH值范围的活性较在碱性pH值范围大。一些可在较宽的pH值范围有效的防腐剂，由于有较高的化学反应活性(如甲醛和甲醛的供体)，容易与配方中其他组分反应而失活。季铵盐和酚类防腐剂在碱性介质中有较高的活性，在pH3～4范围其活性降至很低。洗必泰最佳使用pH范围5～8，在这pH值以上，遇磷酸根离子和硫酸根离子会产生相应的盐沉淀。pH值也会影响微生物细胞的表面，因而，影响防腐剂在微生物细胞和产物之间的分配。pH值对防腐剂抗菌作用的影响可从下述几方面考虑。

1. pH值和防腐剂的离解作用

许多防腐剂是有机弱酸(如山梨酸、苯甲酸、脱氢醋酸和酚类化合物)，它们的活性取决于未离解酸的含量，换言之，取决于离解常数和体系的pH值(表1－7－8和表1－7－9)。带负电荷的微生物排斥带负电荷的防腐剂分子，带电的离子是不易溶于脂质中。对于弱酸电离平衡存在pH和pK_a关系式：

$$pH = pK_a + \lg\frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$pH = \lg K_a \qquad (如果[A^-]=[HA])$$

K_a是弱酸的电离常数。当产物的pH值等于防腐剂的pK_a值时，$[A^-]=[HA]$，即防腐剂有50%离解。表1－7－8和表1－7－9的数据表明，这类弱酸型防腐剂在接近中性时会失效(即未离解的防腐剂分子质量分数(%)很低)。

表 1-7-8　　一些用作防腐剂的弱酸的离解常数(K_a)

名　称	分子式	K_a
亚硫酸	H_2SO_3	1.70×10^{-2}
o－氯代苯甲酸	o－ClC_6H_4COOH	1.20×10^{-3}
水杨酸	o－HOC_6H_4COOH	1.06×10^{-3}
甲　酸	HCOOH	1.80×10^{-4}
p－氯代苯甲酸	p－ClC_6H_4COOH	1.05×10^{-4}
苯甲酸	C_6H_5COOH	6.30×10^{-5}
p－羟基苯甲酸	p－HOC_6H_4COOH	3.00×10^{-5}
山梨酸	$CH_3CH:CHCH:CHCOOH$	1.73×10^{-5}
丙　酸	C_2H_5COOH	1.40×10^{-5}
脱氢乙酸	$OCOCH(COCH_3)COCH:C(CH_3)$（环状）	5.30×10^{-6}

表 1-7-9　　一些防腐剂未离解的百分数与pH值的关系

防腐剂	pH2	pH3	pH4	pH5	pH6	pH7
苯甲酸	99	94	60	13	1.5	0.15
脱氢醋酸	100	100	95	65	15.8	1.9
p－氯代苯甲酸	99	91	52	9.7	1.06	0.107
丙酸	100	99	88	42.0	6.7	0.71
水杨酸	90	49	8.6	0.94	0.094	0.0094
山梨酸	--	98	86	37	6.0	0.6
硼酸	100	100	100	100	100	100
对羟基苯甲酸酯	—	—	—	77	63	50(pH=8.5)

在产品的pH值小于防腐剂的pK_a值时，pH值改变对防腐剂活性影响较小，随着pH值增加($pH>pK_a$)，防腐剂MIC(最低抑制浓度)增大较快。

2. pH值的改变影响防腐剂的稳定性

2－溴－2－硝基－1,3－丙二醇(Bronopol)在pH＝4时，十分稳定;pH＝6时其活性可保持1年，pH＝7时其活性只有几个月。某些防腐剂在分解时形成甲醛，实际上，其活性是依赖于它的不稳定性。六次甲基四胺必需在pH<7时才释放出甲醛。某些甲醛的供体与pH值无关(如金刚烷的衍生物)。脱氢醋酸在不同的pH值的条件下，其贮存实验结果(表1－7－10)也说明了pH值对其稳定性的影响。

表 1-7-10　　脱氢醋酸(DHA)贮存后残留量/%(30°C)

溶液pH值	时　间/d								颜色
	0	8	23	37	56	79	122	223	
3.87	100.0	95.8	92.8	88.7	81.5	75.2	65.6	47.0	浅黄色
5.5	100.0	95.9	92.9	88.9	79.0	73.0	61.7	41.2	深黄色
6.5	100.0	99.2	100.0	98.3	94.5	93.2	87.5	81.5	黄　色

3. 悬浮液中不溶解的固体对pH的影响

悬浮液中不溶解的固体对pH的影响也会使那些对pH敏感的防腐剂失效。例如，使用Bronopol作防腐剂时，一些常用的粉末(如高度分散的硅胶、高岭土和硅酸镁等)，吸附部分防腐剂，引起部分活性的损失，但某些粉末会影响介质的pH值。pH值变化影响Bronopol对大肠杆菌MIC和接触杀灭时间。在pH＝5时，MIC(以体积质量计g/100ml，下同)0.001%～0.002%(Bronopol);pH＝7，MIC 0.025%～0.030%;pH＝9，MIC 0.055%～0.060%。接触杀灭时间分别为(w＝0.1%Bronopol水溶液);5min(pH＝5)，17h(pH＝7)和18h(pH＝9)。

(二) 吸附－配位作用

1. 固体粒子表面吸附作用的影响

悬浮于介质中的固体粒子，有较大的比表面，固体粒子与防腐剂之间存在吸附－配位作用，引起防腐剂的活性损失。吸附程度与悬浮固体粒子的性质、比表面、表面电荷、防腐剂的极性和体系的pH值有关。McCarthy[19~21]和Bean[22]等人研究了一些常用的粉体与防腐剂的吸附－配位作用(表1－7－11～1－7－13)，通过测定上层清液的光吸收来确定溶液中防腐剂浓度减少的百分率，比较各种粉体与防腐剂的相互作用。

表 1-7-11　　一些常用粉体(0.5g粉末/10ml)[18]对防腐剂吸附－配位作用引起防腐剂溶液浓度下降百分率①

粉　　体	氯甲苯酚 0.1%③	苄醇 2%	苯氧基乙醇 1%	丙烯基苯氧基乙醇 1%	氯代苯氧基乙醇 0.25%	山梨醇 0.1%	洗必泰二乙酸盐 (Hibitane) 0.05%	新洁尔灭 (Zephiran) 0.1%
碳酸铋	14	4	0	0	0	72	12	20③
异极矿($2ZnO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$)	9	4	0	0	0	9	74	33②
碳酸钙	10	4	0	2	0	5	47	8②
轻质高岭土	5	2	0	2	0	3	66	55②
重质高岭土	8	1	0	4	0	2	52②	40②
轻质碳酸镁	11	6	0	1	0	2	94②	
重质碳酸镁	9	0	0	4	0	5	97②	7②
三硅酸镁	11	3	0	4	0	1	99②	90②
氧化镁	14	4	0	0	0	2	99②	11②
氧化锌	8	2	0	4	0	5	30②	8②
二氧化钛	9	0	0	0	0	7	53	20
滑石粉	13	0	0	3	5	10	27	29
淀　粉	17	2	3	3	5	10	97	25
硅藻土	7	0	0	0	0	5	22	20
高分散硅胶(0.1g)	7	—	6	3	0	6	29	35

注: ① 20±2°C，贮存48h后测定

② 贮存72h后测定

③ 表中防腐剂浓度均指质量分数

表 1-7-12　和一些粉体(5g/100ml悬浮物)接触的防腐剂的浓度下降百分率(25±2°C,贮存2周)(注)

粉体	8-羟基喹林硫酸盐 0.1%①	硝酸苯汞 0.002%	对羟基苯甲酸甲酯 0.1%	苯甲酸 0.1%	o-氯代苯甲酸 0.1%	脱氢乙酸 0.05%	酚 0.5%	十六烷基吡啶氯化物 0.1%	十六烷二甲基苄基氯化铵 0.1%	十六烷二甲基苄基氯化铵(含ω=5%丙二醇) 0.1%
高分散硅胶(ρ=1%)	0	87	1	0	2	8	0	60	69	63
碳酸锶	67	6	26	28	36	41	2	81	83	62
异极矿($2ZnO\cdot SiO_2\cdot H_2O$)	99	13	1	65	33	7	0	96	98	93
沉淀碳酸钙	66	0	0	30	30	0	1	6	2	0
轻质高岭土	56	66	0	12	16	19	1	100	100	100
重质高岭土	37	32	0	0	1	18	0	100	98	98
硅藻土	24	0	0	8	32	0	1	15	28	20
轻质碳酸镁	99	0	11	26	24	4	0	25	17	36
重质碳酸镁	96	0	12	27	31	4	0	22	16	8
氧化镁(轻质)	100	12	19	30	29	23	0	65	47	32
三硅酸镁	100	49	12	29	32	0	0	100	100	100
淀粉	10	88	10	11	7	8	1	89	70	61
滑石粉	99	25	4	27	27	1	1	30	28	28
二氧化钛	31	76	1	0	2	0	0	92	100	89
氧化锌	99	53	2	25	11	72	1	5	1	2

注: ① 防腐剂浓度均指质量分数

表 1-7-13　各种粉末对溶液中的防腐剂的吸附作用(22℃,贮存18h,浓度5g/100ml)[23]

粉　末	Bronopol水溶液 0.1%③		Hyamine 10X水溶液① 0.1%		凯松-CG水溶液 (Kathon-CG) 0.1%		二氯苯氧氯酚乙醇溶液② 0.002%		水溶液控制的平均pH值
	平均百分损失	试液平均pH值	平均百分损失	试液平均pH值	平均百分损失	试液平均pH值	平均百分损失	试液平均pH值	
高分散硅胶(ρ=1%)	0	5.7	35	4.8	8	6.0	0	6.7	6.3
碳酸铋	5	6.1	44	8.3	3	7.6	0	7.5	7.8
异极矿	0	7.6	71	7.8	4	8.2	0	8.5	7.9
碳酸钙	3	7.9	0	8.9	0	8.5	0	7.4	8.0
重质高岭土	0	6.3	69	6.6	0	5.6	10	7.5	7.1
轻质高岭土	7	7.0	90	6.9	26	7.0	14	7.4	7.4
轻质碳酸镁	5	9.1	19	9.7	4	9.7	0	8.9	9.5
重质碳酸镁	4	9.0	26	9.7	0	9.8	0	8.9	9.5
重质氧化镁	5	9.8	19	9.2	0	9.8	0	8.6	9.7
三硅酸镁	5	8.9	93	9.1	0	9.1	0	8.8	9.3
滑石粉	0	6.0	36	6.6	3	7.5	40	7.2	6.8
二氧化钛	0	6.0	54	6.6	0	6.2	0	6.8	6.5
氧化锌	0	6.4	14	6.8	2	6.6	27	6.2	6.5

注: ① Hyamine 10X为Methylbenzethonium Chloride

② Irgasan DP300

③ 防腐剂浓度均指质量分数

表1－7－11的数据表明：酚类防腐剂被吸附量较少；含长碳链防腐剂被吸附的量大；山梨酸被吸附量较少；重质高岭土、滑石粉、高分散硅胶和淀粉的悬浮液的pH值会防止它的离解和附加活性损失。因此，在考虑因吸附而引起活性损失时，应同时考虑介质的pH值的影响。

表1－7－12的数据表明：两种季铵盐在碳酸钙和氧化锌上没有明显的吸附。这可认为粉末的表面电荷为正电荷，排斥阳离子性的季铵盐；高分散的硅胶不吸附8－羟基喹啉硫酸盐，而高分散的硅胶和淀粉大量地吸附硝酸苯汞。此外，还必需注意到pH值的影响，脱氢乙酸和苯甲酸在某些情况下不会被吸附。滑石粉在pH值高于7.0时吸附量最小。所有镁的化合物悬浮液的pH值都等于或大于9。

防腐剂被吸附不一定意味着失活[22]。含有十六烷基二甲基苄基氯化铵的悬浮液具有比从其中分离出来的上层清液(如高岭土粉末悬浮液)的活性高。细菌也会被某些粉末吸附，这样，相应地把细菌置于高浓度防腐剂的区域。硅铝酸盐(如Veegum)、三硅酸镁和司盘－80对一些防腐剂会产生拮抗作用，洗必泰和对羟基苯甲酸酯类的拮抗较严重，而氯甲苯酚最小。如果粉末用表面活性剂处理后，它们对防腐剂的吸附会减少。在工艺过程中，物料添加的次序有时也会影响最终产物的性质。

2. 凝胶的影响[24]

水溶性高分子(包括天然和合成的水溶性高分子)对大多数防腐剂的活性都有不同程度的影响。这些水溶性高分子(如高相对分子质量的聚乙二醇、黄蓍胶、甲基纤维素、羧甲基纤维素和聚乙烯吡咯烷酮等)容易形成凝胶。图1－7－1总结各种水溶性高分子对p－羟基苯甲酸甲酯结合程度的影响。

Eisman[25]等的研究表明，黄蓍胶(ω＝3％浓度)是三氯叔丁醇、对羟基苯甲酸酯和氯苄乙胺的抗菌活性有效的中和剂，而它对酚类、醋酸苯汞和硫柳汞的失效作用较小。Taub[26]等人研究了黄蓍胶(含w＝5％丙二醇，w＝2％浓度)在不同pH值情况下，对防腐剂活性的影响，结果表明：对羟基苯甲酸酯(甲酯和丙酯)比三氯叔丁醇和苯甲酸有效。McCarthy[30]等人研究了8种防腐剂与黄蓍胶水溶液(ρ＝2％)的相互作用，由于与凝胶的结合，醋酸洗必泰(w＝0.1％)抗菌活性损失约30％，而其他防腐剂(浓度均指体积质量，g/100ml)(新洁尔灭0.1％、氯甲酚0.1％、酚类0.5％、对羟基苯甲酸甲酯0.1％、苯甲醇1.0％、苯甲酸0.1％、山梨酸0.05％)不受影响。

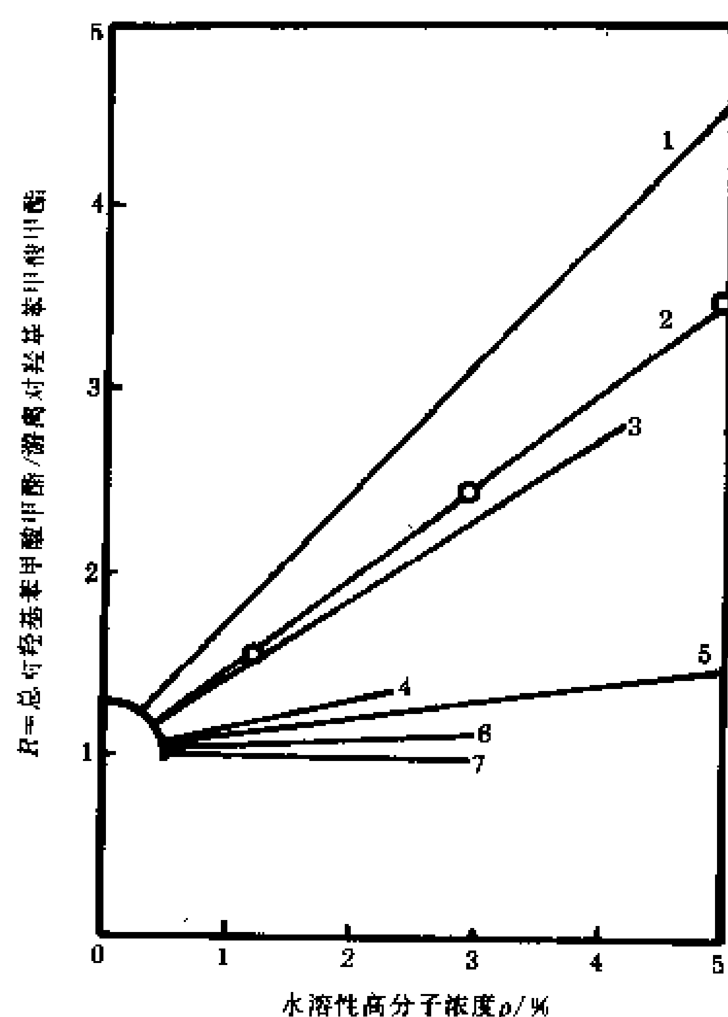


图 1－7－1 在各种水溶性高分子不同浓度下防腐剂总含量与游离的防腐剂浓度比值(R值等于1.0相应于没有可测得的结合程度)
1—吐温－80 2—蔗糖单油酸酯 3—PEG－40硬脂酸酯 4—PVP 5—PEG 6—CMC 7—CMC＋黄蓍胶

一般认为甲基纤维素衍生物不会与防腐剂发生明显的络合作用，但羧甲基纤维

素(CMC)与阳离子性防腐剂如吖啶黄和季铵盐。季铵盐亦与阴离子型的海藻酸酯类发生反应。Blaey[29]认为一个吖啶黄分子与CMC中的2个羧基结合。

McCarthy[29]研究聚乙烯吡咯烷酮(PVP)与14种常用防腐之间的反应，结果表明，它们之间的反应很小($w=2\%$PVP水溶液)。

水溶性高分子经常作为悬浮剂与一些粉体一起使用。Myburgh[31]等对一些选择的粉体和凝胶体系的防腐剂作用进行研究。结果表明：异极矿和氧化锌在膨润土、海藻酸钠和硅酸镁(Veegum)中、Bronopol的用量质量分数应为0.1%，对羟基苯甲酸甲酯质量分数为0.1%；用羟丙基甲基纤维素作为异极矿的悬浮剂，季铵盐类防腐用量质量分数应为0.02%。质量分数为0.1%Bronopol水溶液在10min内可杀灭大肠杆菌($\sim10^5$/ml)；当有质量分数为2.5%膨润土存在时，杀灭时间延长至30~60min；再加入质量分数为5%氧化锌，杀灭时间再延长至6h以上。在海藻酸钠和异极矿的体系中，Bronopol也有类似的性质，质量分数为2.5%硅铝酸镁(无粉末悬浮)对Bronopol杀菌作用影响较大，杀灭时间延长至6h。凝胶的加入会引起pH保持在8左右，在这pH~8的条件下，对Bronopol的活性影响很大。

质量分数为0.1%对羟基苯甲酸甲酯在各种胶凝剂中的性质与Bronopol相近，其杀灭时间往往超过6h；相反，在有粉体或无粉体存在的情况下，羟丙基甲基纤维素－季铵盐的体系，接触10min后，观察不到微生物的生长。

(三) 加溶－配位作用

在各类化妆品和洗涤用品中，都使用各类表面活性剂作为加溶剂和乳化剂。这些表面活性剂与防腐剂之间的加溶－配位作用会影响到防腐剂的活性。皂类和阴离子表面活性剂对防腐剂的作用影响不大，但加溶作用使防腐剂进入表面活性剂形成的球型或层型的胶胞中，使水相防腐剂的浓度下降；在临界胶束浓度以下，防腐剂保持其活性；而在临界胶束浓度以上，其活性会减小。

非离子表面活性剂广泛地用作乳液和膏霜的乳化剂及非乳化制品中香精的加溶剂。非离子表面活性剂与防腐剂的相互作用对防腐剂的活性的影响远比皂类、阴离子表面活性剂和阳离子表面活性剂大。与其他表面活性剂不同，大多数非离子表面活性剂没有抑菌作用，因面，需增加防腐剂用量才能确保其防腐作用。非离子表面活性剂对细菌蛋白质不会产生变性作用，并可作为细菌和霉菌生长的能源。大量文献[32~42]报道和评论了非离子表面活性剂与防腐剂的作用，提出了一些相互作用的机理和数学模型。由于实际的体系是很复杂的，包含较多的变量，这些理论也只能作为问题探索的开端。非离子表面活性剂与防腐剂的相互作用主要是加溶－配位作用。亲水－亲油平衡值(HLB)对防腐剂的活性有很大的影响。在W/O型乳液常用的油溶性非离子表面活性剂(HLB值3~6)对防腐剂失活作用较HLB值高的非离子表面活性剂大。由于加溶或配位作用，在体系中游离防腐剂含量变小，体系中防腐剂总量与游离防腐剂含量之比R值称为该体系的防腐剂的增量系数，即在一些非离子表面活性剂体系中，要保持原有的防腐作用，应添加防腐剂量的倍数。

$$R=\frac{\text{所需防腐剂的总浓度}}{\text{所需游离防腐剂的浓度}}$$

Pisano[33]等证实，当吐温－80加至含有对羟基苯甲酸甲酯的水溶液中，防腐剂的活性主要取决于游离的(即未结合的)防腐剂的浓度。利用表1－7－14(或图1－7－1)可估算

表 1-7-14　在一些非离子表面活性剂存在时，某些防腐剂的总浓度与游离防腐剂浓度的近似比值(R值)

防腐剂	2%[①] 吐温-80	5% 吐温-80	2% 硬脂酸聚乙二醇酯	5% 硬脂酸聚乙二醇酯	2% 聚乙二醇-4000	5% 聚乙二醇-4000	2% 甲基纤维素	5% 甲基纤维素
对羟基苯甲酸甲酯	2.5	4.5	2.0	3.0	1.2	1.5	1.05	1.25
对羟基苯甲酸乙酯	5.0	11.0	3.0	5.0	1.3	1.6	—	—
对羟基苯甲酸丙酯	12.5	27.0	6.0	13.5	1.4	1.7	—	—
对羟基苯甲酸丁酯	30.0	63.0	18.0	40.0	—	—	—	—
苯酚	1.6	2.5	—	—	1.2	1.25	—	—
山梨酸	1.8	2.9	1.7	2.7	1.1	1.2	—	—
十六烷基吡啶氯化物	38.0	60.0	—	—	—	—	—	—
新洁尔灭	3.0	5.5	—	—	—	—	—	—

注: ① 非离子表面活性剂浓度均指质量分数，聚合物甲基纤维素浓度也指质量分数

在一些非离子表面活性剂和一些水溶性聚合物存在时防腐剂的用量，例如: 一般情况下，对羟基苯甲酸甲酯抑制微生物生长的最低浓度(MIC)质量分数为0.08%，如果在质量分数为5%吐温-80存在的条件下，根据表1-7-14查得R值4.5，$R\times0.08\%=4.5\times0.08\%=0.36\%$，即对羟基苯甲酸甲酯的MIC应增至质量分数为0.36%。表1-7-15列出一些水溶性聚合物(含非离子表面活性剂)与对羟基苯甲酸酯的结合度，从这些数据，可估算在所述条件防腐剂的MIC值，但最终的证实还需通过实际配方的试验。

表 1-7-15　在不同水溶性聚合物(含非离子表面活性剂)中，对羟基苯甲酸酯的结合度

聚合物 (2g/100ml)	甲酯		丙酯	
	游离量/%	结合量/%	游离量/%	结合量/%
明　胶	92	8	89	11
甲基纤维素	91	9	87	13
聚乙二醇(Corbowax×4000)	84	16	81	19
聚乙烯吡咯烷酮(PVP)	78	22	64	36
聚乙二醇硬脂酸酯(Myrj52)	55	45	16	84
吐温-20	43	57	14	86
吐温-80	43	57	10	90

在含季铵盐体系(如十六烷基吡啶氯化物和新洁尔灭)中，吐温-80和聚乙二醇的存在会降低其抗菌活性。在不同浓度吐温-80条件下，其增量系数R值分别为: 50(w=3%吐温-80)，1000(w=3%吐温-80)。聚乙二醇对十六烷基吡啶氯化物水溶液抗菌活性影响较大，但在浓度大时影响较小。

在含酚类防腐剂体系中，聚乙二醇硬脂酸酯的质量分数w=5%的水溶液，它们的增量系数分别为: 苯酚~2，甲苯酚~4，氯甲苯酚~8，百里酚~30，对氯间二甲酚~38，六氯酚~800。在这些体系中存在氢键结合和加溶作用。

脂肪醇醚类非离子表面活性剂与对羟基苯甲酸及其酯类、氯甲苯酚和氯二甲苯酚之间也存在相互作用，使防腐剂的活性下降。如氯甲苯酚与脂肪醇醚形成络合物，开始时可

抑制微生物的生长，但逐渐失去其抗菌活性。Crooks[39,40]等发现对羟基苯甲酸酯类与氯二甲苯酚复配与脂肪醇醚一起使用，体系中游离的防腐剂含量比单一的防腐剂体系高。

非离子表面活性剂与防腐剂之间的加溶－配位作用对甲醛、山梨酸、苯甲酸和脱氢乙酸等的活性影响较小；但pH值在6以上时，这些酸类防腐剂的活性受pH值影响较大，山梨酸易受氧的影响，脱氢醋酸在塑料容器中不稳定，这些因素都影响了它们的应用。

Jacobs[41]等研究了29种防腐剂和16种由两种或多种防腐剂复配体系，测定它们在酸性和碱性pH值条件下，阴离子和非离子乳液中的MIC值。结果表明：在这些乳液中，质量分数低于35％防腐剂和防腐剂体系是有效的；含阴离子表面活性剂的乳液较含非离子表面活性剂的乳液易于防腐。

有文献报道，某些制剂添加入乳液的水相可减少非离子表面活性剂引起的防腐剂失活作用。乙二醇、甘油和己二醇可改变在乳液中防腐剂的相分配系数，使水相中可利用防腐剂的浓度增加。乙醇、丙二醇、丁二醇和甲基丙二醇也有类似的作用。非离子表面活性剂与防腐剂之间的相互作用是复杂的，某一配方中防腐剂的用量只能在参考已有的数据基础上，通过实验进行验证。

(四) 防腐剂的相分配

乳液是一种液体分散于另一种不相混溶的液体中形成的多相分散体系。乳液中以微细液珠形式存在的那一相称为分散相(或称内相、不连续相)，另一相是连成一片的，称为分散介质(或称外相、连续相)。常见的乳液，一般都有一相是水或水溶液(通称水相)；另一相是与水不相混溶的相(有机相，通称为油相)。外相为水、内相为油的乳液称为水包油型的乳液，以O/W表示；反之，称为油包水乳液，以W/O表示。一般外相占有较大的体积分数。有时，体系中还含有固体悬浮物。两相之间存在相界面。

大量的研究证明：微生物会被吸附在相的界面和在水相自由活动。微生物的生长依赖于水的存在，在水相中富集的物质会影响微生物的生存和存活。防腐剂在水相和油相的溶解度及其在两相的分配系数对防腐剂的防腐作用有很重要的作用。较理想的防腐剂应有较高水溶解度和低的油溶解度，即有较低的油－水分配系数。对于无乳化剂存在的简单体系，Bean等[43,44]提出计算水相中防腐剂浓度的公式：

$$c_w = C\frac{\phi + 1}{K_w^o + 1}$$

式中：c_w——留在水相防腐剂的浓度；

C——防腐剂的总浓度；

ϕ——油－水相体积比；

K_w^o——油－水分配系数。

防腐剂在水相的浓度受到油－水相体积比的影响。一般情况下，$K_w^o<1$时，油相比例增加，增加防腐剂在水相的浓度；$K_w^o>1$时，油相比例的增加降低防腐剂在水相的浓度。例如，氯甲酚在花生油－水体系中，$K_w^o=116.7$，$C=0.1$，$\phi=0.2$；

$$c_w = 0.1\frac{0.2+1}{(116.7\times 0.2)+1} = 0.005\%$$

氯甲酚的浓度0.005％低于其MIC，这样体系防腐作用较差。表1－7－16列出某些防腐剂的油－水分配系数。

表 1-7-16　　　　某些防腐剂的油－水分配系数K_w^o

防腐剂	K_w^o值	油类
山梨酸	3.30	杏仁油
	0.21	白矿油
	3.00	豆油
对羟基苯甲酸甲酯	7.80	杏仁油
	0.03	白矿油
	5.80	豆油
对羟基苯甲酸乙酯	26.00	豆油
对羟基苯甲酸丙酯	87.00	豆油
对羟基苯甲酸丁酯	280.00	豆油
苯甲酸	6.10	豆油
苯酚	5.60	花生油
	0.07	白矿油
百里酚	147.00	花生油
氯甲酚	117.00	花生油
	1.53	白矿油
1－溴－2－硝基－1,3－丙二醇	0.04	白矿油
(Bronopol)	0.11	花生油
顺式1－3－氯代丙烯)金刚烷氯化物	<1.0	白矿油
(Dowicil200)	<1.0	玉米油
	<1.0	棕榈酸异丙酯

Bean[45]等把上述公式推广到含有乳化剂的三组分体系，认为两组分之间，形成胶胞或络合物，防腐剂分配在其中：

$$c_w = C\frac{\phi + 1}{K_w^o \phi + R}$$

式中R是水相中防腐剂总量与该相中游离防腐剂含量之比。

(五) 包装容器的影响

包装容器的设计和材料对产品的防腐有一定的影响。瓶盖衬垫往往是污染源，不良的密封容器会造成挥发性防腐剂和香精损失或外界污染物的入侵；铝容器可使Bronopol和某些含汞的化合物失活；对羟基苯甲酸酯会与尼龙容器结合；表面活性剂与容器壁表面发生络合作用。报道最多的是防腐剂与容器壁和盖的衬垫的吸附作用，引起水相防腐浓度的下降。

橡胶和某些亲油性的塑料可看作固化的油相，亲油性的防腐剂能分配至其中。可能发生吸附和脱附作用。橡胶和塑料所含的组分(特别是一些添加剂)可被沥取，进入溶液。这些被沥取的组分有一些可能有毒性；另一些有可能与防腐剂生成络合物，其中，有机汞化合物和季铵盐更为突出。由于塑料的成分和添加剂变动较大，即使同一制造商生产的容器，每批也应进行贮存试验。

表1－7－17总结一些类型的容器贮存试验的结果。聚氯乙烯和中等密度聚乙烯的试

表 1-7-17 在各类容器中防腐剂水溶液稳定性比较(水溶液中残留防腐剂浓度)[46]

防腐剂(浓度)	棕色玻璃容器	聚氯乙烯容器,12周		中等密度聚乙烯容器,12周		聚丙烯容器		
	12周,室温	20°C	25°C	20°C	25°C	12周,30°C	32周,30°C	90周,30°C
氯甲酚(0.1%)①	96.8	91.7	—	42.2	—	91.5	88.4	77.1
苯乙醇(2%)	99.8	98.7	—	84.5		93.2	87.7	85.9
丙烯基苯氧基乙醇(1%)	96.1	95.0		77.7	—	94.7	94.5	88.7
苯氧基乙醇(1%)	97.9	97.9	—	90.5	—	96.8	98.0	96.2
氯代苯氧基乙醇(0.25%)	98.8	98.5	—	78.3	—	—	—	—
山梨酸(0.1%)	44.1	55.4	—	92.2	—	26.7	11.7	6.1
醋酸洗必泰(0.05%)	98.7	100.0	—	97.8	—	100.0	105.4	108.0
新洁尔灭(0.1%)	99.3	100.2	—	103.3①	—	100.0	107.8	117.1②
对羟基苯甲酸酯(0.1%)	98.2	—	101.7	—	100.0	98.4	104.5	113.3
十六烷基吡啶氯化物(0.1%)	99.2	—	103.3	—	100.8	100.0	108.5	115.1
苯酚(0.5%)	100.9	—	99.8	—	91.1	96.0	98.4	100.4
苯甲酸(0.1%)	101.2		104.2	—	86.6	96.1	97.3	90.4
o-氯代苯甲酸(0.1%)	101.3	—	101.0	—	95.9	—	—	—
脱氢乙酸(0.05%)	89.0②	—	79.2	—	37.3	—	—	—
硝酸苯汞(0.05%)	100.1	—	100.0		98.0	98.5	100.0	111.4②
8-羟基喹啉硫酸盐(0.1%)	99.4②	—	96.4	—	88.6	—	—	—
二氯苯酚(0.05%)	98.7②	—	—	—	16.2②	41.8	20.0	4.9
o-苯基苯酚(0.05%)	100.0	—	—	—	25.7②	47.9	31.3	11.6

注: ① 有粒子存在 ② 只贮存6周 ③ 只贮存3周 ④ 防腐剂浓度均指质量分数

验是在20°C和25°C下进行。聚丙烯试验是在30°C进行，强化加速试验。

酚类和季铵盐类与聚亚胺酯类塑料反应；对羟基苯甲酸酯、苯甲酸、山梨酸和水杨酸会被尼龙、聚氯乙烯和聚乙烯吸附；只有山梨酸和脱氢乙酸在棕色玻璃容器中不稳定；山梨酸、脱氢乙酸、苯酚和氯代苯酚在各种容器中都有损失，在使用时需注意试验和检查。

(六) 防腐剂的变质

1. 光照引起防腐剂的变质

有机化合和无机化合物如长期暴露于光照之下，会发生分解，防腐剂也不例外。选择合适的包装材料可减少紫外线对产品的伤害。一般，不透明乳白色的低密度聚乙烯是可透过250～400nm波长的紫外线，对光照没有保护作用。在贮存时需防止光照的防腐剂有：季铵盐、苯甲醇、三氯甲基叔丁醇、氯胺、洗必泰的盐类、氯甲酚、苯乙醇、山梨酸钾、山梨酸，含汞化合物和吡啶硫酮锌等。

2. 加热引起防腐剂的分解

大多数用作防腐剂的化合物热稳定较好，甚至在热压条件(120°C，30min)仍然稳定；但也有些防腐剂的热稳定性较差，使用时应十分注意。三氯甲基叔丁醇在弱碱性条件下迅速分解，在弱碱性水溶液贮存时也不稳定。酚类和氯代酚类在温热(60～70°C)的溶液会挥发，在生产过程常常会热熔，会造成挥发的损失，但不发生分解。Bronopol L 在pH5～7和40°C以下稳定。顺式1－(3－氯代丙烯)金刚烷氯化物(Dowicil 200)在60°C以上不稳定。在温热溶液中甲醛会挥发，而甲醛溶液不应冷却至15°C以下，可能会生成聚甲醛沉淀。二甲氧基二甲基已内酰脲虽然是甲醛供体，但加热至90°C不会降解。山梨酸钾在38°C以上不稳定。葡萄酸洗必泰在高温下也不稳定。

3. 化学和生物化学反应引起防腐剂失效

化妆品配方中所含物质是各种各样，它们与防腐剂之间存在着化学反应和生物化学反应。洗必泰和苯汞化合物受pH影响较大，会与某些防腐剂反应生成不溶的沉淀。这类不配伍性将在讨论个别防腐剂性质时阐明。入侵的微生物利用化妆品中各类制剂作为碳源，维持其生存和繁殖，某些防腐剂也易于被某些类的细菌侵袭，例如，假单胞菌属和分枝芽胞菌属易使对羟基苯甲酸酯类降解，芳香族分子被破坏。

4. 辐射消毒或灭菌过程中引起防腐剂的损失

近年来，辐射消毒或灭菌在食品工业应用日益广泛，也开始应用于化妆品工业。由于辐射的处理，某些制剂会被诱发产生游离基，而发生化学反应，引起降解，防腐剂也不例外。表1－7－18列出γ－射线对防腐剂溶液的影响。

表 1-7-18　γ－射线对防腐剂溶液的影响(在透明玻璃安瓶中，剂量24.3kGy)[47]

防腐剂(浓度g/100ml)	溶液经历时间	辐照后外观	残留量/%
氯苄乙胺(0.1%)	1年	乳白色	未分析
	1周	乳白色	未分析
十六烷基吡啶氯化物(0.1%)	1周	淡　黄	未分析
新洁尔灭(0.25%)	5个月	透　明	①②
	$5\frac{1}{2}$个月	透　明	③④

续表

防腐剂(浓度g/100ml)	溶液经历时间	辐照后外观	残留量/%
苯甲酸(0.1%)	14个月	白色沉淀	未分析
	1周	白色沉淀	未分析
	3周	白色沉淀	未分析
山梨酸(0.1%)	15个月	透　明	0
	1周	透　明	0
脱氢乙酸(0.1%)	1周	透　明	24
	3周	透　明	25
苯酚(0.1%)	1周	透　明	100
苯酚(0.5%)	1日	透　明	100
氯甲酚(0.1%)	1周	透　明	95
	3周	透　明	97
[illegible]氯苯酚(0.05%)	2日	淡黄棕色	①
	2周	淡黄棕色	79
邻苯基苯酚(0.05%)	2日	白色沉淀	未分析
	2周	白色沉淀	未分析
苯甲醇(1%)	1周	淡白色沉淀	②
苯乙醇(1%)	15个月	奶白油状沉积物	未分析
	1周	奶白油状沉积物	未分析
对羟基苯甲酸酯(0.1%)	1周	透　明	76
	1日	透　明	69
香叶醇(0.2%)	16个月	淡　黄	86
	1周	淡　黄	75
Bronopol(0.1%)	10个月	透　明	0
	1周	透　明	0
醋酸洗必泰(0.02%)	>1年	透　明	41
	1周	絮状棕色沉淀	未分析
8－羟基喹啉硫酸盐(0.1%)	14个月	深黄棕色	84
	1周	深棕色	未分析

注 ① 特定吸收谱变化

② 辐射后吸收读数超过100% 未评估其分解作用

第二节　防腐剂有效性的评价

防腐剂有效性的试验和评价是证实化妆品产物安全性不可缺少的一项工作。防腐剂有效性的评价包括：Ⓐ 测定防腐剂的基本参数，即在相应温度和pH值条件下的抗菌谱及毒理学性质，Ⓑ 评估防腐剂体系在典型配方中的有效性，Ⓒ 评估防腐剂体系在实验室配方试验中的有效性，Ⓓ 扩大至生产规模时对防腐剂体系有效性的影响，Ⓔ 在产品中防腐剂体系的短期和长期稳定性(含微生物学稳定性)，Ⓕ 在产品使用过程中防腐剂体系的

真正效能。防腐剂体系的有效性评价对消费者和生产厂家都是很重要的。如果使用不足量的防腐剂，可能导致微生物的生长，从而，使产品变质(如颜色、气味和粘度改变等)和使用者受到伤害；如果使用过量的防腐剂，会引起皮肤刺激和致敏作用(如皮疹、灼感、红斑和发痒等)，同时，也会增加生产成本。

防腐剂体系有效性的评价方法有USP(美国药典)法、CTFA(美国化妆品、洗涤用品和香精协会)法和线性回归法(linear regression method)。USP法和CTFA法是标准方法，线性回归法是快速评价的方法。78％以上的美国化妆品公司使用改进CTFA法(或称行业内的方法)[48]，使用USP法占19％，CTFA法只占3％，没有公司使用ASTM法。很多公司利用体外激发试验与使用试验相结合的方法综合评价防腐剂体系的有效性。CTFA法和USP法试验周期均为28天，不能满足快速评价和筛选防腐剂体系的要求，线性回归法和其他快速评价的方法可补充标准方法的不足，特别是线性回归法应用较广。CTFA法、UPS法和线性回归法的试验手续相似，但样品分析所需的时间和结果的解释(即有效性的标准)不同。选择哪一个方法取决于实验时间、方法的可靠性、统计数据处理能力、是否需要再次激发试验(微生物攻击)、被评价产物的类型，所用的试验微生物和接受的有效性标准。

一、快速筛选的方法

近年来，已发展了一些快速筛选防腐剂体系的方法，这些方法主要是选择测定一些微生物发育—生长循环早期出现的，并且，对防腐剂敏感的一些指标(如浊度、溶胀、微电泳、流动微量热和阻抗等)。表1－7－19列出了这些方法的比较情况。

表 1-7-19　　快速筛选防腐剂的方法

技　术	测量指标	所需时间	微生物	应　用
光度法	细胞质(浊度) 折光指数(光密度)	1～3h 1～4h	细菌、酵母、霉菌 芽胞细菌	研究配方组分的影响，不能产生沉淀
Coulter计数器	芽胞的体积	1～4h	霉菌和细菌的芽胞	测定配方组分的影响
放射性测定法	碳的新陈代谢 (闪烁计数器)	10～30min	细菌、酵母、霉菌	检测配方组分对防腐剂的失活作用
粒子微电泳法	细胞表面电荷和淌度	10min	细菌	灭菌作用评估
流动微量热法	热效应	1h	细菌	酚系数的测定
阻抗测量法	阻抗测量	20h	细菌	化妆品微生物质量监控

(一) 光度法

光度法是利用分光光度计测量在可见菌群出现以前由于微生物生长引起培养基浊度的变化。早期，这方法被用来研究绿脓杆菌的生长速度，Brown[19]将这技术推广，用于评估非离子表面活性剂存在时防腐剂的有效性。Parks[20]用这个方法测量了防腐剂对酵母菌和霉菌的作用。细菌在1h内，酵母菌和霉菌在3～6h内即可探测到细胞发育最早的迹象，如果使用温热的营养介质和振荡水溶培养可减少生长滞后现象。浊度测定不适于会产生沉淀、细胞丛生和会发生急速分解的体系。

化妆品受芽胞细菌的污染是很麻烦的问题，光度法对研究防腐剂对芽胞细菌的作用是较有效的。在发芽过程中，芽胞菌类经历着较大的物理和新陈代谢的变化，生存下来，

在这转变过程中，芽胞溶胀和折光指数消失。然后，芽胞膜打开，细胞分裂使活细胞激增，其结果，随着活细胞的增加，光密度再次增加。根据光密度变化的机理，Park[51]将防腐剂分为两类：① 防止开始阶段光密度下降的发芽抑制剂，如酚类、有机酸、对羟基苯甲酸酯类和醇类。② 抑制伴随着活细胞迅速生长和分裂的光密度增加的防腐剂，如季铵盐和有机汞化合物。

(二) 芽胞溶胀测量法

霉菌和细菌芽胞发育的主要指标是溶胀过程。这过程包含两个阶段，开始阶段对防腐剂不敏感，它是简单的水合作用或渗透压现象；第二个阶段，防腐剂压制霉菌芽胞的溶胀。Mandels[52]等使用血球细胞容量计测定芽胞的体积，评价防霉剂的功效。利用显微镜观测则更准确，但耗时较长；利用称为Coulter计数器电子粒度大小分析仪[53]可快速进行防腐剂的筛选和研究配方中试剂(如吐温－80)对防腐作用的影响。Parker[50]用这种方法评价了一些防腐剂，如对羟基苯甲酸酯类、酚类、Bronopol和苯甲酸等。在4h内，可测定防腐剂的有效性，根据溶胀的程度可提供抗菌活性较灵敏的评估。同样，也能迅速地测定化妆品原料对防腐剂失活或增效作用。

(三) 放射性测定法

在含有放射性同位素(^{14}C)的生长介质中，微生物的新陈代谢会释放出$^{14}CO_2$，$^{14}CO_2$含量(放射性测量)可作为细胞发育的灵敏指标。Judis[54]改进了这方法，测量酚类防腐剂对^{14}C－标记的细胞的作用而引起细胞内容物的泄漏，检测其抗菌活性，测定对氯间二甲酚的活度和吐温－80对其失活作用。放射性测定法正开始应用于食品、活性物和水的微生物污染的评估。

(四) 粒子微电泳法

大多数抗菌剂会影响细菌表面电荷和淌度。Furr[55]利用这个性质测量洗必泰对大肠杆菌的作用。测量与防腐剂接触前和接触后的电泳淌度，得出在给定浓度范围内洗必泰的浓度和电泳淌度的关系，作为评估的基础，在10min内可得到结果。这个技术特别适用于杀菌剂的评价，但也适于防腐剂的研究。

(五) 流动微量热法

所有微生物在新陈代谢的过程都放出热量，近年，微量热法已被用作测量微生物新陈代谢过程放出能量的方法之一。Beer[56]等应用流动微量热法测量酚系数，测定只需不到1h。这个方法可用于防腐剂使用浓度的评估和配方中组分对防腐作用影响的研究。利用微型流动式量热计可自动打印出结果。

(六) 阻抗测量法[57]

阻抗测量法是根据测量微生物生长引起介质阻抗变化，从而，对微生物生长进行评估。在微生物新陈代谢过程中，带电的新陈代谢的产物被释放至周围的生长介质内，导致生长介质电化学性质的变化。可以用专门设计的电导池组，相继地测量一系列比较样品的阻抗，根据测得的阻抗数据来评估样品微生物的生长。国外已有这类专门仪器出售(如Bactmeter－32)，其灵敏度的阈值约为10^7个微生物/ml，有32个分隔的样品室，可在20h左右得出结果(传统的方法一般需要72h)。阻抗测量法不能测定霉菌的存在。根据Muscatiello[57]对2580种化妆品产品的测定，阻抗测量法与标准平板计数法结果一致。

二、防腐剂有效性评价的标准方法

在1970年，美国药典(USP)XVII确定了测定药品的防腐剂有效性的第一个官方标准。在1975年，USP XIX对标准作了修订，成为至今一直沿用的标准方法，称为USP法. 美国食品和药物管理局审订了典型配方防腐剂有效性评价FDA法。美国CTFA也提出化妆品和洗涤用品防腐剂合适性(Adequacy)测定标准，称为CTFA法。此外，一些大的化妆品公司(如Colgat－Palmolive公司和Revlon公司)都根据其产品特点，提出了本公司的评估方法。这些方法与USP法和CTFA法的实验手续相近，主要在下列四个方面有差别: ①激发微生物的选择，②接种物微生物的浓度，③取样测定的时间程序，④有效性的标准。

(一) USP法[58,59]

1. 激发试验用的微生物

激发试验用的微生物有金黄色葡萄球菌[ATCC 6538 (American Type Culture Collection)]、大肠杆菌(ATCC8739)、绿脓杆菌(ATCC9027)、白色念珠菌(ATCC10231)和黑曲霉菌(ATCC16404)。

2. 微生物的接种浓度

微生物的接种浓度为1.0×10^5～1.0×10^6个/ml产物。

3. 取样测定的时间程序

取样测定的时间程序为接种后0，7，14，21和28天取样，作评估试验。

4. 有效性的标准

Ⓐ 在第14天，活的细菌浓度＜原浓度0.1%; Ⓑ 前14天，酵母菌和霉菌浓度保持或低于原有浓度; Ⓒ 在28天试验期，每次取样的微生物浓度保持或低于指定的水平。

5. 试验手续

(1) 试验用接种物(菌液)的制备

应选用纯菌种作为试验用菌株。试验前，应以新鲜斜面培养物分别接种在大豆胰化胨琼脂或普通肉汤琼脂斜面培养基上，于30～37°C培养18～24h;用0.1%(g/100ml)蛋白胨水(或生理盐水)将培养物稀释到每毫升含菌数约1×10^8个。

各试验用的酵母菌和霉菌，应以新鲜斜面培养物分别接种在沙氏琼脂或改良马丁琼脂培养基斜面上。白色念珠菌在20～60°C培养48h，用0.1g/100ml蛋白胨水洗下表面生长物，并稀释到每毫升含菌数约为1×10^6个;黑曲霉在20～26°C培养7天，用含0.05g/100ml吐温－80的0.1g/100ml蛋白胨水(或含0.05g/100ml吐温－80的生理盐水)洗下孢子，必要时用玻璃棉过滤，再用0.1g/100ml蛋白胨水稀释到每毫升约1×10^8的孢子的菌悬浮液。

(2) 培养基

应选择最适于各试验菌株生长的培养基。如对细菌一般可用大豆胰胨琼脂培养基、普通肉汤培养基;对酵母和霉菌可用沙氏琼脂培养基、改良马丁培养基。也可选用其他适于这些菌生长繁殖良好的培养基。

(3) 试验操作

用合适大小带塞的消毒的细管试验管取5份试样，每份20ml;按0.1ml接种物/20ml试样相同的比例将每份试样接种，使接种后试液的微生物浓度为1×10^5～1.0×10^6个细

菌/ml试液。测定接种后每份试样活的微生物数，计算出每毫升微生物的个数，作为试样微生物原有浓度(起始浓度)。接种后试样在20～25°C进行培养(或在指定的温度下培养)。在接种7，14，21，28天后，用平板菌落计数法(APCs)测定试样的活的微生物数，记录其外观的变化，以各试样开始时微生物的浓度作为理论浓度，计算每种微生物浓度变化的百分率。根据上述标准评估防腐剂的有效性。

(二) CTFA法[60]

1. 激发试验用的微生物

激发试验用的微生物有革兰氏阳性球菌，如金黄色葡萄球菌；发酵的革兰氏阴性杆菌，如大肠杆菌；非发酵性的革兰氏阴性杆菌；如绿脓杆菌；霉菌，如黑曲霉菌和黄青霉菌(ATCC9644)；酵母菌，如白色念珠菌；需氧产芽孢菌，如蜡芽孢杆菌和枯草芽孢杆菌等均可选用，一些耐防腐剂作用的由产物分离出来的菌株亦可选用。

2. 微生物的接种浓度

微生物的接种浓度为1.0×10^6个/g或ml产物。眼用化妆品酵母和霉菌浓度1.0×10^4个/g。

3. 取样测定的时间程序

取样测定的时间程序为接种后的0，1～2，7，14和28天取样试验，如需再激发试验，则超过28天取样试验。

4. 有效性的标准

根据产品用途和使用部位不同，有效性的标准略有差别。明确规定含水的眼用的液体和半液体化妆品的标准为：ⓐ 活细菌在激发7天内减少99.9%，并在试验过程中继续减少，ⓑ 酵母菌和霉菌在7天内减少超过90%，并在整个试验过程中不断地减少，ⓒ 在整个试验过程中对芽孢菌都有抑制作用

5. 试验手续

具体步骤与UPS法相近，但激发试验用的微生物，取样测定的时间程序不同，在不同类的产品接种物微生物浓度和有效性的标准方面，CTFA法的规定较具体。对于含水的液体和半液体的眼用化妆品，建议使用的激发菌株：白色表皮葡萄球菌、绿脓杆菌、烟曲霉菌、近平滑假丝酵母菌和腐皮镰孢霉菌等；取样测定的时间程序为接种后0，1，2，3，7，14和28天；接种物微生物浓度为细菌1×10^6个/ml或g，霉菌和酵母菌为1.0×10^4个/ml/或g；并建议在两次相继阴性检测结果后，至少进行一次再激发试验。CTFA法还建议使用从产物分离出来的微生物作为激发试验用的微生物，称为等效激发试验(Isochallenge)。

三、快速评价防腐剂有效性的方法

(一) 线性回归法[61～65]

Orth等提出使用试验微生物菌群减少一个十进位所需的时间(decimal－reduction time)来评估防腐剂的有效性，即试验微生物菌群减少一个对数单位所需的时间，简称为D值。D值定义为与防腐剂接触的微生物菌群90%失活所需的时间。D值可以由接种所研究的产物后，得出培养物的对数死亡速率，通过作图法或最小二乘法——线性回归法计算。

1. 激发试验用的微生物

激发试验用的微生物有金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、产芽孢杆菌(由污染的化妆品产物中分离出来的菌株)、黑曲霉菌和黄曲霉菌。各试验微生物应是新鲜培养的，细菌培养24 h，霉菌培养48h，用消毒的生理食盐水稀释至每毫升含菌数约为1×10^8个。

2. 微生物的接种浓度

微生物的接种浓度为$>1.0\times10^6$个/g或ml产物。

3. 取样测定的时间程序

取样测定的时间程序为接种后0，2，4，24，28和168h(1周)取样，或取样至最后一个样品$APC<10$个/g为止。

4. 有效性的标准

有效性标准：致病微生物D值≤4h；非致病细菌、酵母和霉菌D值≤28h；对芽胞杆菌的芽孢有抑制或杀灭作用。

5. 试验手续

用带旋塞的玻璃瓶取50ml产物试液若干份，分别加入新鲜配制含菌数约为1×10^7个/g的菌悬浮液0.1ml，振动摇匀，使接种液均匀分布在试液中。取一份试液进行需氧平板计数法，测定其含菌数，该值作为"0"时间的活菌数；在接种后的2，4，24，48和168h对其余试液进行APC测定，或取样测定至最后一个样品$APC<10$个/g(一般情况下，细菌在2，4，24h进行APC测定，霉菌在4，8，24h进行APC测定)。测定时，用含0.01%(g/100ml)聚氧乙烯壬基酚醚(Triton X－100，简称LBT)的李氏肉汤(Leetheen Broth)作为稀释剂。细菌的培养基是含吐温和卵磷脂(TSA)胰蛋白胨琼脂(Tryptic Soy Agar)，细菌在35°C下培养48h；霉菌的培养基是土豆葡糖琼脂(PDA)，霉菌在25°C下培养7天。用上述方法，对在不同时间试液存活的细菌浓度进行测定后，利用作图法或最小二乘法——线性回归法求得D值。

6. D值的计算

D值可用作图法和线性回归分析法计算。作图法是将被接种样品存活的微生物数(APC)的对数对取样时间作图。表1－7－20列出以大肠杆菌作为激发微生物防腐剂有效性测定的结果，这些数据构成大肠杆菌在该防腐剂体系的存活曲线(图1－7－2)。

表1－7－20　防腐剂激发试验的结果(用大肠杆菌激发)

时间t/h	APC/ml
0	8.8×10^5
2	1.1×10^5
4	4.4×10^4
24	<10
168(7d)	<10

APC的范围是10～10^7个/ml，作图时使用7个循环的半对数坐标纸，纵坐标是APC的对数，横坐标是时间。由于在24h，$APC\leq10$个/ml，因此，只需前3个数据便可构成存活曲线。Orth[63]等证实：在大多数配方试验中，细菌和霉菌的死亡速率是服从一级动力学规律。存活曲线为直线，将直线延伸至$APC=0$，与时间轴相交，得到直线在横轴的截距，

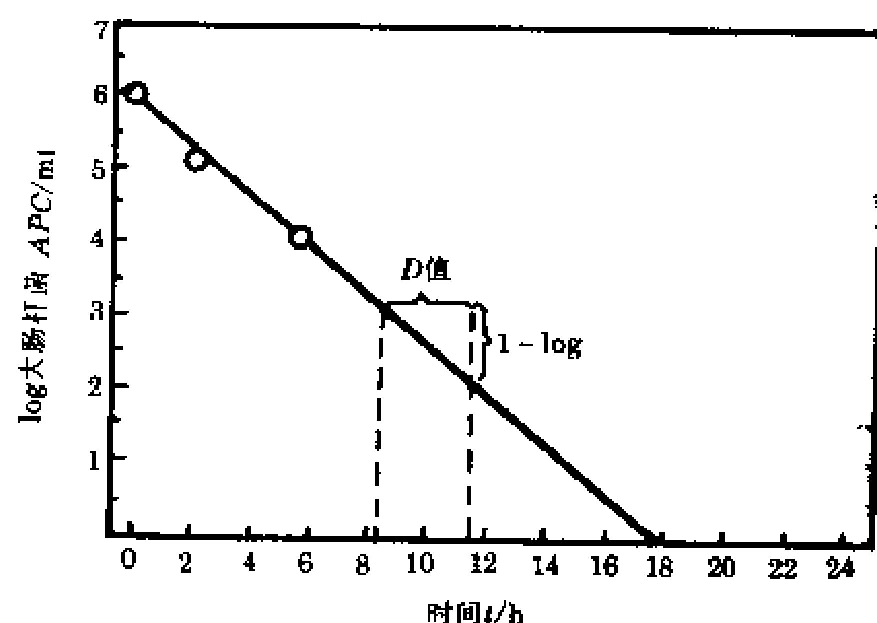


图 1－7－2　大肠杆菌的存活曲线(表示如何根据*APC*减少1－log测定*D*值)

设为*x*。截距*x*代表在试样中大肠杆菌完全失活的时间，在上例中完全失活时间为18h，*D*值可由曲线的斜率求得。如图1－7－2所示，*D*值约为3h，即试样中，大肠杆菌的*APC*值减少1－log需要3h。

*D*值也可用最小二乘法——线性回归法计算，求得*Y*轴截距(接种微生物浓度)、斜率、*D*值(斜率的负倒数)，相关系数*r*值和*x*轴截距(全部失活所需的时间)。在上例中的计算结果为3.1h。使用可编程序的计算器或小型计算机可很方便计算出*D*值。

7. 防腐剂致死时间曲线

利用线性回归法可评价防腐剂。首先，制备含有不同浓度防腐剂的试样，进行上述的测定和计算，然后，求得不同防腐剂浓度下的*D*值。随着防腐剂浓度的增加(如果防腐剂是有效的防腐剂)，试验微生物的死亡速率也增加，例如，对羟基苯甲酸甲酯的浓度为0，0.1，0.2和0.3%(g/100ml)的乳液，用金黄色葡萄球菌激发，*D*值分别为30，10，5和0.5h(图1－7－3)。

将*D*值和其对应的防腐剂浓度结合，构成防腐剂的致死时间曲线(图1－7－4)。由这曲线可选择在给定致死时间内使试验微生物失活所需防腐剂的浓度，例如，对致病的金黄色葡萄球菌，如选择*D*值≤4h，由图1－7－4可求得所需的对羟基苯甲酸甲酯的浓度约为0.25g/100ml。

8. USP/CTFA法与线性回归法比较

如上所述，*D*值可根据存活曲线测定。按照USP、CTFA法和线性回归法的有效性标准，换算成符合这些标准的杀灭微生物最低的速率，构成上述3种方法的存活曲线(图1－7－5)，相应的*D*值见表1－7－21。

表 1－7－21　满足USP、CTFA和线性回归法防腐剂评估标准的最大*D*值

方　法	USP法		CTFA法		线性回归法	
	细菌	酵母和霉菌	细菌	酵母和霉菌	致病菌	非致病菌
*D*值/h	112	无定量计算	56	168	4	28

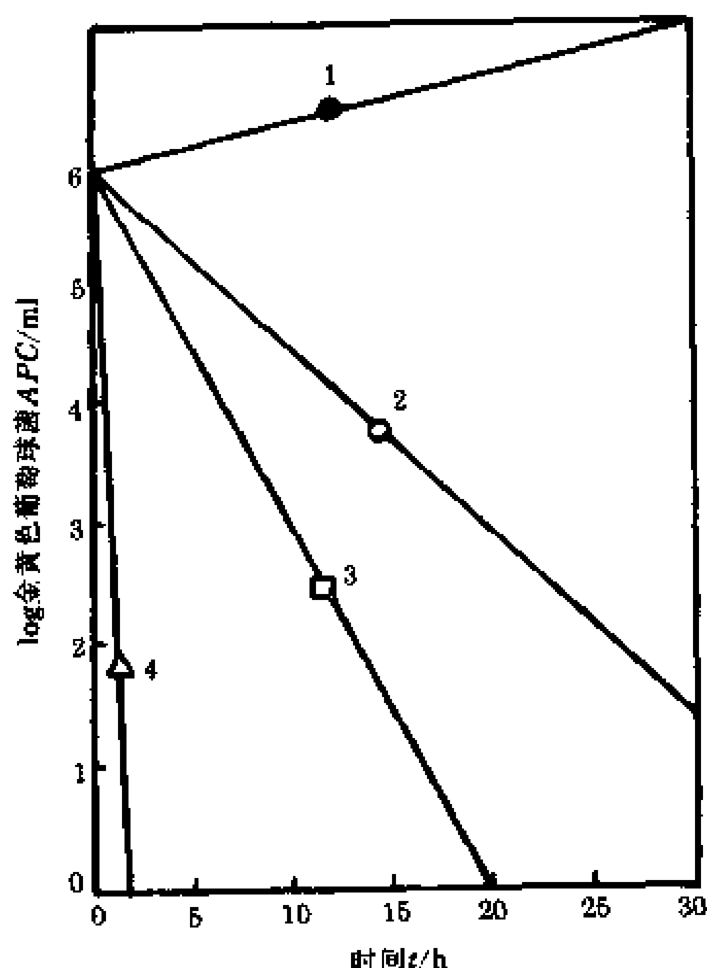


图 1－7－3　在乳液中金黄色葡萄球菌的存活曲线
试样中对羟基苯甲酸甲酯的浓度(g/100ml):
1—0%，D值30h　2—0.1%，D值10h
3—0.2%，D值5h　4—0.3%，D值0.5h

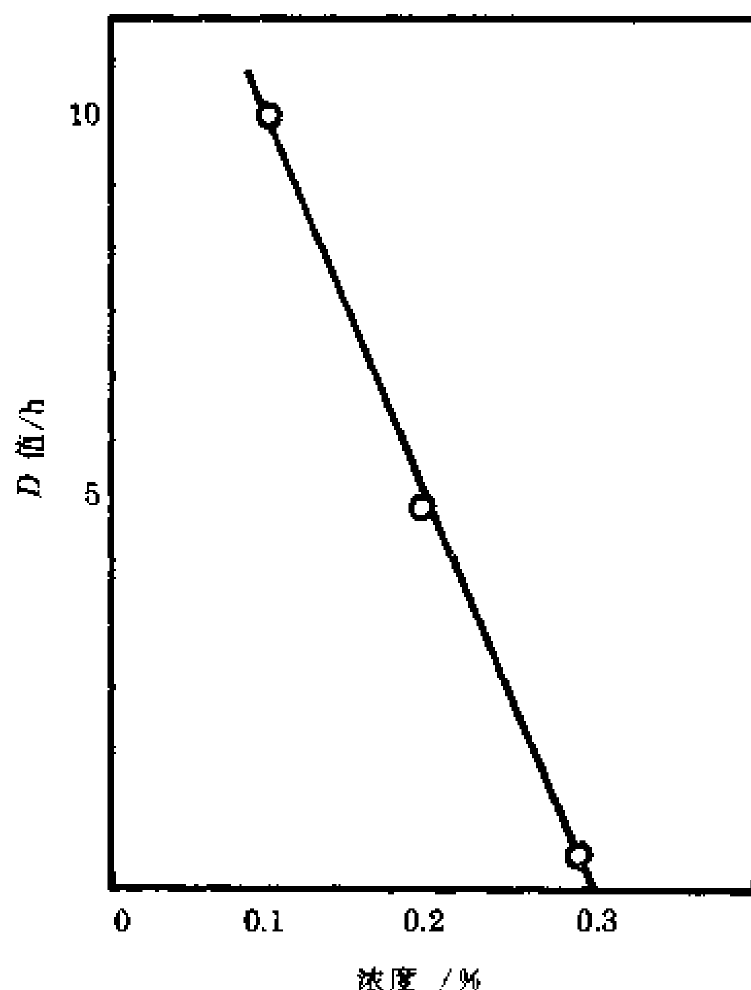


图 1－7－4　防腐剂致死时间曲线(使用图1－7－2的乳液试样，金黄色葡萄球菌激发)

表1－7－21是把USP法和CTFA法接受的标准换算成D值，并与线性回归法比较。由表中数据可看出，USP法的存活曲线的斜率最小，微生物的杀灭速率最慢，D值最大112h。线性回归法的标准比USP和CTFA法高，满足它们标准的产品不一定符合线性回归法的标准。防腐剂不足和未有防腐剂的产品很容易受生产过程和环境流行的微生物污染(已适应微生物，亦称"家常"的细菌(house baeteria)]，这些已适应了产品的微生物，在开始样品APC<10个/g以后，也会重新生长，这种细菌数的"反弹"称为复生现象。Entrup[63]认为满足USP和CTFA法标准的样品有时会出现复生现象，但未发现满足线性回归法的样品产生微生物复生。Orth[63]推荐使用线性回归法来评价防腐剂的有效性。

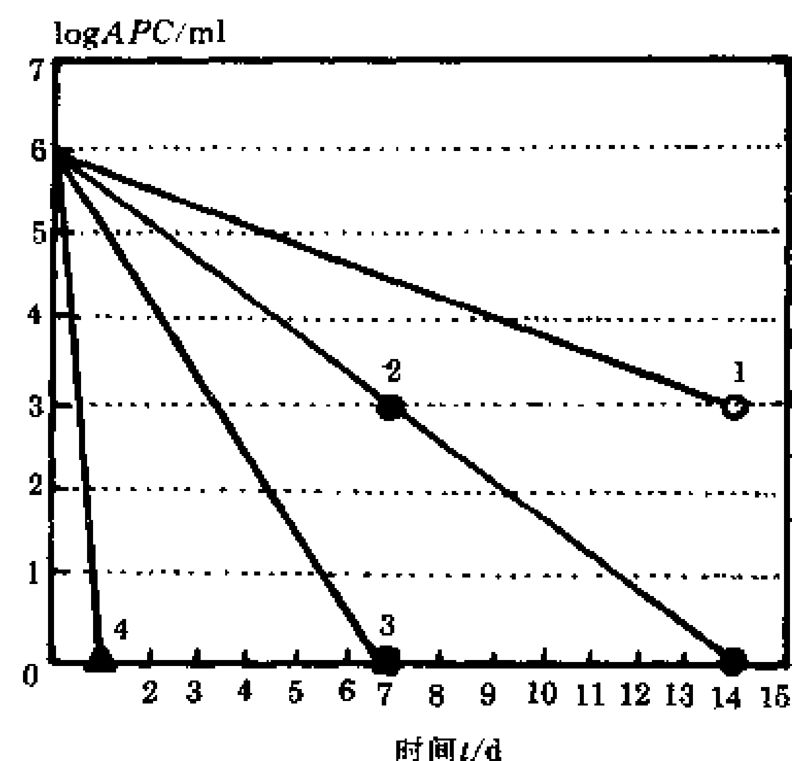


图 1－7－5　比较三种方法评估防腐剂有效性标准的存活曲线
1—USP法　2—CTFA法
3—线性回归法(致病菌)　4—线性回归法(非致病菌)

(二) 其他快速评估防腐剂有效性的方法

假定激发试验和快速杀灭曲线试验法[62](Presumptive Challengen Test and Rapid

Kill Curve Test)、加速防腐作用试验法[62](Accelerated Preservation Test)也是较有效的评估方法。这两种方法主要是较为简便、快速，可以用作比较和排列某配方防腐剂的效率，预测最合适的灭菌浓度，测定防腐剂体系的协同效应，以达到较快地筛选和评价的目的，但它们不能代替USP、CTFA法和线性回归法。详细做法请参考有关文献。

四、防腐剂稳定性试验体系的建立

一个有效的防腐剂体系必须保持其在产品保存期内的微生物稳定性。有很多因素影响化妆品的防腐剂体系的长期稳定性，包括pH值、温度、配方中各种原料的相互作用、产品与容器的相互作用。

建立防腐剂稳定性试验体系是防腐剂有效性评价计划的一部分，主要是采用短期的(人工老化)和长期的(自然老化)稳定性试验。短期的稳定性试验方法是将被试样品置于51.7°C(125°F)保存1个月和41.7°C(105°F)保存3个月，分别按上述方法评估防腐剂体系的有效性。所得的数据可提供该防腐剂体系对产品1年的加速稳定性的重要信息。

长期稳定性试验是将样品在室温下长期保存，进行自然老化，试验其稳定性。一般每种产品每年取3次生产样品。在6个月和1、2、3年或更长时间测定其微生物稳定性。图1－7－6示出推荐的微生物评估计划。

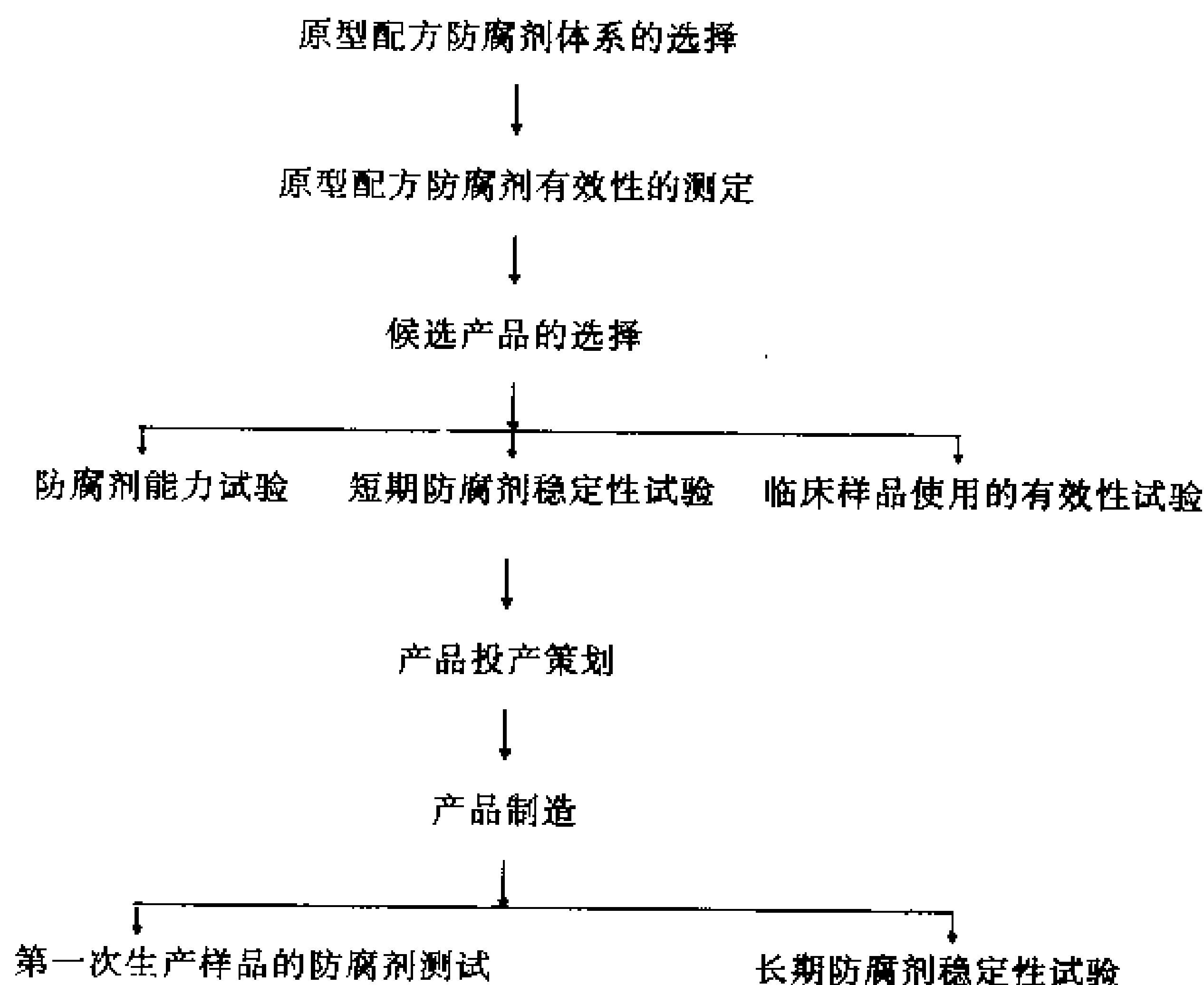


图 1－7－6　推荐防腐剂评估计划图解

五、防腐剂有效性的使用试验

如上所述，防腐剂体系的目的是预防由于消费者和产品配方引起的微生物污染。在使用过程中的污染是最重要的产品污染，如果产品在使用过程中很容易被污染，也会严重地影响生产厂家的声誉和伤害消费者的健康。使用过程中产品的污染与产品的包装和

消费者的使用/误用有关。为了评价使用过程中防腐剂体系的有效性，Orth[66]提出了需要的D值[RDV(required D－Value)]的概念，修正上述线性回归法的D值。Orth引进包装因子(Packaging factor)和消费者使用/误用因子(Consumer use/abuse factor)。RDV值与D值与这两个因子有下列简单公式关系：

$$RDV=\frac{D}{(\text{包装因子})(\text{消费者使用/误用因子})}$$

包装因子是根据使用过程中包装容器可能引起微生物污染的危险程度确定的。消费者使用/误用因子是根据产品在消费者手中可能引起微生物污染的危险程度确定的。

(一) 实验方法

(1) 试验样品

试验样品是使用浓的浴液和用去离子水稀释的稀释液(1：10)。将500g试样充入约1L的塑料瓶内(约半满)。试验4种封装情况：标准泵、防护泵(带密实防水盖)、带螺旋盖、不带螺旋盖，但在浴室试验时除去瓶盖。

(2) 试验方案

三位评审员试验浓的浴液和1：10稀释的浴液的四种封装情况。第1周，淋浴水正好喷射到这一系列瓶上，每天至少2min。每天调换瓶的位置，使每个瓶与水雾接触的条件相近。第2周，带泵的瓶放在浴室水雾中，每天泵2次，不带盖的瓶放在浴室水雾中(约10s)，每天1次。带盖瓶不必放在浴室的水雾中。

(3) 微生物检验

在第1和2周取样。用Letheen肉汤稀释剂，培养基是含司盘－80和卵磷脂的胰蛋白胨琼脂(TSALT)，进行需氧平板计数，测定上述方案各种情况的存活菌数，用线性回归法求得D值。

(二) 结果和讨论

表1－7－22列出某浴液的使用试验结果。表1－7－23和表1－7－24是Orth建议的包装和消费者使用/误用引起微生物污染危险性评价的标准。

表 1-7-22　　在使用1周和2周后不同密封容器中浴液的APC值

密封类型	1周APC值		2周APC值	
	浓液	1：10稀释液	浓液	1：10稀释液
防护泵	<10	<10	<10	<10
防护泵	<10	30	<10	<10
防护泵	<10	<10	<10	<10
标准泵	<10	2.9×10^2	<10	5.1×10^2
标准泵	<10	6.2×10^3	<10	2.0×10^5
标准泵	<10	4.4×10^2	<10	9.2×10^3
带　盖	<10	<10	<10	<10
带　盖	<10	<10	<10	<10
带　盖	<10	<10	<10	<10
不带盖	<10	6.4×10^2	<10	34
不带盖	<10	2.1×10^7	<10	1.2×10^5
不带盖	<10	5.7×10^3	<10	4.4×10^2

表 1-7-23　　包装情况引起产品微生物污染危险性评价的标准

包装因子	包装/密封的类型
1 (低危险)	一次性使用的产品/敷抹器件 一次用量的容器 密封严密的容器
5 (中等危险)	多次使用的容器，使用时带水或湿的/带污物的手指不会与内容物接触如带泵式分配器的乳液，带旋盖的软管式膏霜
10 (高度危险)	多次使用的容器，使用时带水或湿的/带污物的手指不会与内容物接触 如带泵式分配器的香波/护发素 或带帽盖的软管式香波/护发素 带帽盖的管式牙膏 带旋盖的膏霜瓶 带反复使用涂抹器件(刷子/棍)的眼影液和睫毛油

表 1-7-24　　消费者使用/误用引起产品微生物污染危险性评价的标准

消费者因子	消费者使用/误用类型
1 (低危险)	使用一次性使用的产品/敷抹器件 如一次用量容器的香波(撕开使用) 塑料包装的乳液(一次用)
5 (中等危险)	使用多次使用的产品，偶然湿的/带污物的手指会接触到产物 如手指接触乳液泵的出口，手指接触防晒液软管嘴部
10 (高度危险)	使用多次使用的产品，湿的/带土的手指反复接触产品或与水接触，如在淋浴时，除去香波的盖；湿润睫毛油的刷子(或棍)和反复插入产品中；将水加至液体皂和浴液中，将瓶底产物洗出使用，并在过几天后又重新使用

从表1－7－22所列的数据中可以看出稀释后的溶液容易被污染，包装条件不良的产品在使用过程中很易被污染，其污染程度与消费者使用/误用有很大的关系。Orth建议使用RDV值评价产品防腐作用是有实际意义的，例如，某浴液对于大肠杆菌的D值为28h；如果使用封闭性很好的容器(包装因子为1)；多次使用时，手指可能接触产品(消费者使用/误用因子为10)，其RDV值：

$$RDV=\frac{28\text{h}}{(1)\times(10)}=2.8\text{h}$$

一般说来，消费者使用时引起的污染是很难控制的；因而，对生产家来说，包装的密封性是起着很大的作用。

第三节　防腐剂安全性的评价[67~71]

防腐剂使用最重要的先决条件是对人体健康无毒害作用。防腐剂又是继香精之后最

常引起化妆品导致过敏性接触皮炎的原因。世界各国对化妆品使用的防腐剂都有明确的法规，防腐剂获得批准或暂时批准在化妆品使用品种，最大允许使用浓度都有明确的规定。新的防腐剂投入使用之前必需经过严格的安全性评价后，报告有关的管理部门，经批准后，才可使用。已被批准使用或暂时批准使用的防腐剂，应用于产品时，最终产品也需经过皮肤刺激试验（如膏霜和乳液类护肤品）或眼睛刺激试验（如香波和护发素等）。在我国，新的防腐剂安全性评价主要根据国家标准GB7919--87《化妆品安全性评价程序和方法》进行。新的防腐剂是属于化妆品新原料，必须进行5个阶段的试验[67]：

（一）急性中毒和动物皮肤、粘膜试验

1. 急性毒性试验

① 急性皮肤毒性试验。

② 急性经口毒性试验。

2. 动物皮肤、粘膜试验

① 皮肤刺激试验。

② 眼睛刺激试验。

③ 皮肤变态反应试验。

④ 皮肤光毒和光变态试验。

（二）亚慢性毒性和致畸试验

① 亚慢性皮肤毒性试验。

② 亚慢性经口毒性试验。

③ 致畸试验。

（三）致突变、致癌短期生物筛选试验

① 鼠伤寒沙门氏菌回复突变试验(Ames试验)。

② 体外哺乳动物细胞染色体畸变和SCE检测试验。

③ 哺乳动物骨髓细胞染色体畸变率检测试验。

④ 动物骨髓细胞微核试验。

⑤ 小鼠精子畸形检测试验。

（四）慢性毒性和致癌试验

① 慢性毒性试验。

② 致癌试验。

（五）人体激发斑贴试验和试用试验

在化妆品中诱发接触性过敏反应防腐剂的危险程度与下列因素有关：防腐剂致敏作用大小，产品中防腐剂的浓度，产品中影响皮肤渗透性的制剂是否存在，产品在皮肤上接触的时间(留在皮肤上或清洗掉)，接触次数，施用在皮肤上的部位，所施用部位皮肤的状态(受损伤的皮肤或正常皮肤)。deGroot[71]和Marzulli[72]总结及估价一些常用的化妆品防腐剂的致敏作用(表1－7－25和表1－7－26)。

表 1-7-25　　留在皮肤上化妆品的防腐剂致敏作用的评估[71]

防腐剂	致敏作用*				
	1	2	3	4	5
对羟基苯甲酸酯类	×				
咪唑烷基脲		×			
顺式-1-(3-氯内烯)金刚烷					×
甲醛					×
2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇				×	
山梨酸			×		
凯松-CG					×
1,3-羟甲基-5,5-二甲基-乙内酰脲			×		
柠檬酸	×				
苯甲酸	×				
含汞化合物					×
脱氢乙酸	×				
苯氧基乙醇	×				
三氯生	×				
4-氯-3,5-二甲苯酚				×	

* 1为致敏作用最小、5为致敏作用最大

表 1-7-26　　人体试验对一些防腐剂的致敏响应[68]

防腐剂	诱发浓度/%④	激发浓度/%④	致敏分数(致敏人数/试验人数)	致敏率/%
山梨酸①	10	5	0/93	0
	20	5	1/33	3
甲醛②	10	1	8/102	7.8
	5	1	4/52	7.7
2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇②	5	2.5	11/93	12
4-氯-3,5-二甲苯酚①	5	5	0/208	0
	20	10	0/110	0
乙酸苯汞	0.125	0.01	1/56	2
	0.125	0.001	0/56	0
吡啶硫酮锌②	3	3	0/10	0
氯代乙酰胺③	1.25	1.25	35/205	17
环已烯亚胺③	1.0	1.0	9/205	4.4
对羟基苯甲酸甲酯(M)和丙酯(P)	0.2M+0.05P		0/102	0
	1.0M+0.05P		0/101	0
	5.0M+1.25P		1/98	1
	10.0M+10.0P		0/74	0

注: ① 凡士林基质　② 水基　③ 膏霜基质　④ 浓度指质量分数

第四节　防腐剂使用的动向

目前，还没有国际统一的化妆品和洗涤用品防腐剂使用的标准和法规。美国、欧共体、日本和亚洲－太平洋地区的国家都相应有自己的管理法规或约制条款。这些法规影响到防腐剂使用的动向。

(一) 世界各地区防腐剂使用的动向[72~85]

1. 美国防腐剂使用的动向

美国是最早统计化妆品防腐剂使用动向的国家，从1977年开始，每隔2～3年，美国药物和食品管理局(US　FDA)都发表防腐剂使用频度的报告，FDA根据近千家公司自愿提供的近2万个配方统计出当年化妆品防腐剂使用频度的报告(有1977，1980，1982，1984，1987，1990和1992年)。表1－7－27列出过去15年较常用的一些防腐剂的使用频度，详细情况可参看有关文献[72,73]。在统计时包括杀菌剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、螯合剂和酸化剂等。北美和南美洲的一些国家主要是跟随美国的趋向。在美国，没有允许使用的防腐剂清单，除非受到毒物控制法规和其他法规的限制，否则，在产品上市以前不需政府批准。然而，美国化妆品公司对防腐剂的使用是非常慎重的，CTFA建立了一个综合工业基金计划，对化妆品原料的安全性进行评论，称为CIR(the Cosmetic Ingredient Review)。由一个独立的专家组成立的委员会评估所有正式发表和未公开发表的文献，提

表 1-7-27　根据美国FDA报告在产品中防腐剂的使用频度(按年度统计)[73~75]

防腐剂	1977	1980	1982	1984	1987①	1990②	1992③
对羟基苯甲酸甲酯(Methylparaben)	5693	6785	7148	7694	7306	7754	8288
对羟基苯甲酸丙酯(Propylparaben)	5329	6174	6274	6796	6030	6343	6632
咪唑烷基脲(Imidazolidinyl urea)	1254	1684	1820	2315	2499	2749	2481
对羟基苯甲酸丁酯(Butytparaben)	483	668	739	803	1072	1200	1343
顺式1－(3－氯丙烯)金刚烷(Quaterium－15)	599	1001	1079	1126	673	705	898
对羟基苯甲酸乙酯(Ethylparaben)	31	159	174	365	581	810	853
二羟甲基二甲基乙内酰脲(DMDM hydantoin)	15	79	169	195	318	550	773
苯氧基乙醇(Phenoxylethanol)	17	25	48	72	253	375	674
凯松－CG(Methylchloroisothiazolinone)	0	38	135	222	572	711	637
N－(羟甲基)－*N*－(1,3－双羟甲基－2,5－二氧－4－咪唑啉基)－*N'*－(羟甲基)脲(Diazolidinyl urea)	0	0	0	53	130	280	427
甲醛(Formalclehyde)	888	874	734	711	472	441	411
脱氢乙酸钠(Sodium dehydlroacetate)	145	191	242	231	213	222	359
2－溴－2－硝基－1,3－丙二醇(Bronopol)	366	566	546	429	317	321	305
山梨酸(Sorbic acid)	455	393	361	396	199	178	287
苯甲酸(Benzoicacid)	65	84	116	132	126	132	197
甲基二溴戊二腈(Methyldibromoglutaronitrile)	—	—	—	—	—	—	4
羟甲基甘氨酸钠(Sodium hydroxymethylglycinate)	—	—	—	—	—	—	2

注: 统计1012家公司的18850种化妆品　② 统计896家公司的20035种化妆品　③ 统计20351种化妆品

出评估报告，在有关科学的杂志上发表。CIR虽然不是政府的法规，但它具有权威性，只要CIR确认可安全使用，公司和厂家都会遵守。

从表1－7－27所列的数据可看出，在70年代末期凯松－CG(Kathon－CG)和N－(羟甲基)－N－(1，3－双羟甲基－2，5－二氧－4－咪唑啉基)－N′－(羟甲基) 脲 (Diazolidinyl urea)还没有上市，而现在，已成为使用较普遍的防腐剂。在1992年，出现了2种新的防腐剂：羟甲基甘氨酸钠(Sodium hydroxymethylglycinate, Suttocid A, Sutton Lab.)和甲基二溴戊二腈(methyldibromo－glutaronitrile, Euxyk, Schulke and Mayr GMBH，市售为苯氧基乙醇溶液)。在1991年，新出现的防腐剂：对羟基苯甲酸异丙酯、正丁酯和异丁酯(Liquaparoil, Sutton)和3－碘－2－丙基丁基氨基甲酸酯(3－Iodo－2－propyl butyl carbamate, Glycacil,Lonza)。

对羟基苯甲酸酯类仍然是应用最广的防腐剂，它们可与其他防腐剂结合使用(如咪唑烷基脲、二羟甲基二甲基乙内酰脲、顺式1，3－氯丙烯金刚烷等)。苯氧基乙醇常用作对羟基苯甲酸酯类的溶剂，它的使用频度亦在增长。

凯松－CG已成为发类化妆品中主要的防腐剂，它取代甲醛，部分取代顺式1，3－氯丙烯金刚烷和山梨酸。近二年来，由于在欧洲曾报道凯松－CG出现致敏作用，使它的使用频度略有下降；但在1990年，根据美国CIR认定凯松－CG可用于留在皮肤上的化妆品，其最大允许浓度为7.5mg/kg；在1989年，CIR认定凯松－CG在用后清洗的化妆品中最大允许用量为15mg/kg。

在1980年以后，由于2－溴－2－硝基－1，3－丙二醇(Bronopol)使用在含胺的产品时，会形成亚硝胺，它的使用频度也逐渐下降。

在1990年以前，山梨酸和苯甲酸的使用频度是呈下降趋势，它们的活性受pH值影响较大，活性不如其他防腐剂，且刺激作用也稍大，因此，它们主要用作食品防腐剂，它们有助于消化。然而，近年来，由于“回归自然”趋势的影响，它们的使用频度又略有上升。

表1－7－28列出一些防腐剂在美国CIR、欧共体和日本的批准使用的情况。

2. 日本防腐剂使用动向

日本化妆品原料标准(JSCI)列出允许使用的防腐剂清单。新防腐剂使用之前需得到日本厚生省的批准。日本最普遍使用的化妆品防腐剂是对羟基苯甲酸酯类，用量质量分数可达1%。从表1－7－28可看出，有几种在欧美常用的化妆品防腐剂在日本未获批准使用，但在各国有关协会的推动下，日本可能会在不久的将来批准使用更多种的化妆品防腐剂。

3. 欧洲防腐剂使用动向

欧洲是有三份允许使用的防腐剂清单：欧共体(EEC)、欧洲议会(CE)和Colipa(欧洲化妆品香精工业理事会联络员委员会)的清单，其中EEC清单较具有权威性。根据欧共体1989年3月签署法令76/768的附件VI，列出化妆品防腐剂的清单[77]，列出43种允许使用的防腐剂和最高允许用量；26种暂时允许使用的防腐剂，最高允许用量和允许暂时使用的年限。除德国外，欧洲使用防腐剂的动向与美国相近，跟随美国变化。唯一例外的是欧洲更常使用甲基二溴戊二腈，它首先在德国引入市场，并取得一定成功。

4. 亚洲太平洋地区防腐剂使用动向

表 1-7-28　　一些常用防腐剂在美国、欧共体和日本批准使用的情况

防腐剂	CIR	美国最高允许用量	EC最高允许用量	JSCI最高允许用量
对羟基苯甲酸甲酯	Yes[3]	SAU[4]	[1]	[2]
对羟基苯甲酸丙酯	Yes	SAU	[1]	[2]
咪唑烷基脲	Yes	SAU	0.6%[5]	No
对羟基苯甲酸丁酯	Yes	SAU	[1]	[2]
顺式1-(3-氯丙烯)金刚烷	Yes	SAU	0.2%	No
对羟基苯甲酸乙酯	Yes	SAU	[1]	[2]
二羟甲基二甲基乙内酰脲	Yes	SAU	0.6%	No
苯氧基乙醇	Yes	SAU	1.0%	1.0%
凯松-CG	Yes	0.1%	0.1%	0.1%
N-(羟甲基)-*N*-(1,3-双羟甲基-2,5-二氧-4-咪唑啉基)-*N'*-(羟甲基)脲	Yes	0.5%	0.5%	No
甲醛	Yes	0.2%	0.2%	No
脱氢乙酸钠	Yes	SAU	0.6%	0.5%
2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇	Yes	0.1%	0.1%	No
山梨酸	Yes	SAU	0.6%	0.5%
苯甲酸	No		0.5%	0.2%

注: ① 对羟基苯甲酸酯混合物总量质量分数为0.8%
② 对羟基苯甲酸酯总量质量分数为1.0%
③ Yes确认可使用,No未确认可使用
④ SAU使用安全
⑤ 其余浓度均指质量分数

随着亚洲太平洋地区经济的发展,其防腐剂使用的倾向也正在变化。澳大利亚和新西兰没有政府批准的防腐剂清单,但所有化学品必需向政府登记,列入其目录的清单上。这个地区最常使用的防腐剂:对羟基苯甲酸酯类、咪唑烷基脲、*N*-(羟甲基)-*N*-(1,3-双羟甲基-2,5-二氧-4-咪唑啉基)脲、苯氧基乙醇和凯松-CG等。这个地区一个主要的问题是在寻找一个防腐剂体系适用于含甲氧基二苯甲酰基甲烷防晒剂。在香波中,甲醛的使用频度迅速地下降。

在新加坡、印度尼西亚和马来西亚市场中,大多数的厂家继续使用甲醛,主要是基于成本考虑。香港地区已考虑是否禁用甲醛。在泰国,几年来已经反对使用甲醛,最常使用的防腐剂与其他国家大致相同。在韩国,所有防腐剂的使用都受政府的监管和审批,已被接受的防腐剂清单列于《韩国化妆品原料词典》内。

我国目前主要使用的防腐剂是甲醛、对羟基苯甲酸酯类。近年,凯松-CG和Bronopol已开始生产和应用,一些中外合资企业也使用世界流行的其他防腐剂。在我国台湾省,化妆品防腐剂的使用需政府批准,一般采用美国CIR推荐的用量,其主要的是成本问题。甲醛和二羟甲基二甲基乙内酰脲较常用。

(二) 无防腐剂化妆品的动向[72,78]

近年来,在欧洲,特别是在德国,有人提出"无防腐剂化妆品",使消费者对使用防腐剂

产生负面理解的影响，认为所谓“无防腐剂的产品”是“最绿色的”。很多化妆品公司已感到来自消费者对防腐剂负面感觉的压力。近2年，也有一些制造商为了迎合这种心理，推出“无防腐剂”(preservative－free)的产品。

Steinberg[72] 认为化妆品工业最大的危险是来自“防腐剂是坏的”这个错误的概念，它会误导消费者。防腐剂的功能是使化妆品不受微生物污染，确保消费者的使用安全。“无防腐剂的化妆品”比有防腐剂的化妆品安全的说法是不真实的。特别是现代化妆品使用的天然原料和活性原料增加，这些原料对微生物污染十分敏感，为了消费者的安全，必需添加有效的防腐剂;另一方面，除非是一次使用的化妆品，否则，在使用过程中不可避免的会受到污染，产品必需有合适的防腐剂体系，以确保其货架寿命和使用寿命。化妆品学家和微生物学家的任务不是解决“无防腐剂的化妆品”问题，而是尽快地寻找出更有效和更安全的防腐剂体系。

第五节　防腐剂的种类

一、醇类防腐剂

1. 苯甲醇(Benzyl alcohol或Phenylcarbinol,别名 苄醇)

结构式　C_7H_8O



物理和化学性质　苯甲醇以游离态或酯类的形式存在于素馨花香油，依兰依兰油和月下香油等物质中。它是无色透明液体，稍有芳香气味和火辣辣味。熔点－15.3°C，沸点205.35°C，相对密度(20°/4°C)1.0419，折光指数(20°C)1.5385～1.5405，闪点100°C。溶于苯、丙酮、乙醚和氯仿，1体积苯甲醇约溶于1.5体积50％(体积分数)的乙醇，可与无水乙醇和体积分数94％的乙醇混溶。最佳使用pH＞5。苯甲醇会慢慢地氧化成苯甲醛，在低pH值时会脱水。一些非离子表面活性剂可使它失活，吐温－80会使它部分失活。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	MGC/μg·ml^{-1}(悬浮液试验，接触时间24h和72h)
金黄色葡萄球菌	25
大肠杆菌	2000
绿脓杆菌	2000
白色念珠菌	2500
黑曲霉菌	5000

毒理学评价　急性经口毒性：大鼠LD_{50}1.23g/kg，小鼠LD_{50}1.58g/kg，家兔LD_{50}1.94g/kg。急性经皮毒性：豚鼠LD_{50}5.0ml/kg。施用于人皮肤，只有小量吸收。人体内新陈代谢的产物为马尿酸。

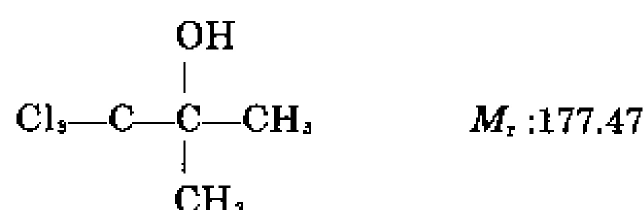
应用　一般使用浓度质量分数为1.0％～3.0％。GB7916—87和EEC规定化妆品中最

大允许浓度质量分数为1.0%，阿根廷和日本亦允许使用。用作注射液、眼科药液和药膏的防腐剂，也用于液体的口腔制品，用量质量分数为0.5%～2.0%。苯甲醇是极有用的定香剂，也可用作纤维素和虫胶的溶剂。

市售商品　我国生产厂：上海香料厂、上海南翔化工厂、辽宁沈阳新生香料厂、山东东夏津县轻工化学厂和湖北武汉有机合成化工厂。国外生产厂：Ashland Chemical, Haarmann & Reimer, Kalama Clemical, Quest International Fragrances, Norda, Inc.。

2. 三氯叔丁醇(Chlorobutanol)

结构式　$C_4H_7Cl_3O$



物理和化学性质　三氯叔丁醇是无色结晶，有似樟脑气味。半水合物熔点78°C，无水物溶点91°C，沸点167°C。溶于氯仿、乙醚、丙酮和冰醋酸，稍溶于水(质量分数约0.8%)，易溶于乙醇(1g/ml)、丙二醇和白矿油，溶于甘油(1g/10ml)。加热升华，能随水蒸气挥发。最佳使用pH<4.0。碱的作用和加热可使它分解。与一些非离子表面活性剂和碱不配伍，吐温－80和聚乙烯吡咯烷酮会使它部分失活，在聚乙烯容器中(眼药水)是不稳定的。

抗　菌　谱

试验微生物量/～$10^6CFU·ml^{-1}$	MGC/$\mu g·ml^{-1}$ (悬浮液试验，pH＝6.0，接触时间24h和72h)
金黄色葡萄球菌	625
大肠杆菌	625
绿脓杆菌	1000
白色念珠菌	2500
黑曲霉菌	5000

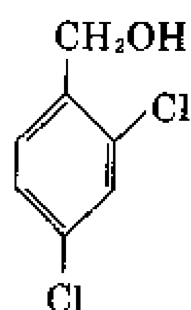
毒理学评价　急性经口毒性：家兔LD_{50}0.2g/kg，狗MLD(致全组动物全部存活的最大剂量和浓度，亦称LD_0)0.238g/kg。静脉注射毒性：LD(致死剂量)0.49g/每只兔。

应用　GB7916—87和EEC规定化妆品中最大允许浓度质量分数为0.5%，除作泡沫剂外，禁止在气溶胶产品中使用，标签上必要说明含有“氯丁醇”。日本也允许使用。口腔和眼用药物中可用作防腐剂，在酸性pH值下使用，浓度质量分数为0.3%～0.5%。也可用于止吐药和局部镇痛药。质量分数为1%水溶液和质量分数为5%～1%软膏可消毒杀菌。

市售商品　国内生产厂：广州第三制药厂。国外生产厂商品名Chlorbutol (Stauffer Chemical Company)。

3. 2,4－二氯苄醇(2,4－Dichlorobenzyl alcohol,或2,4－DCBA)[87,88]

结构式　$C_7H_6Cl_2O$



M_r: 177.04

物理和化学性质 优级2,4－二氯苄醇是白色或淡黄色的结晶(如Myacide SP),熔点57～60°C,沸点150°C(25mmHg),2,4－二氯苄醇含量质量分数98.5%～101.5%,硫酸盐灰分质量分数≤0.1%。工业级2,4－二氯苄醇熔点56～58°C(如Myacide TF),含量质量分数≥97%,硫酸盐灰分质量分数≤0.3%。表1－7－29列出2,4－二氯苄醇在一些普通溶剂的溶解度。

表 1-7-29　　2,4-二氯苄醇在一些普通溶剂中的溶解度

溶　剂	溶解度/g·(100ml)⁻¹	溶　剂	溶解度/g·(100ml)⁻¹
无水乙醇	75	乙二醇	36
丙酮	74	工业变性酒精	72
氯仿	18	异丙醇	68
双丙酮醇	67	甲醇	87
二甲基乙酰胺	100	二甘醇－甲醚	82
二甲亚砜	104	*N*－甲基吡咯烷酮	103
丙二醇	68	丙二醇单甲醚	75
丙二醇单甲醚	74	水	0.09～0.1
乙醚	64	二甲苯	22

2,4－二氯苄醇(2,4－DCBA)热稳定性高,能用于加热的生产工艺。在含0.1mol/L盐酸的封管中100°C加热1.5h,只有0.13%降解;同样的条件下,用0.1mol/L氢氧化钠处理,未发现有降解发生。在50°C,2,4－DCBA的乙酸溶纤剂、乙醇、异丙醇、甲基溶纤剂、丙二醇和白矿油溶液保持16周,未发现降解产物,但丁基溶纤剂约有8%降解。最佳使用的pH值范围为3.0～9.0。

2,4－DCBA大多数通用的表面活性剂配伍(包括阳离子、阴离子、非离子和两性表面活性剂),高浓度的表面活性剂会降低其抗菌活性,但一般浓度情况下,影响很少。2,4－DCBA可与Bronopol、凯松－CG、对羟基苯甲酸酯,6－正戊基间甲酚、十六烷基三甲基溴化铵、樟脑和硼酸配伍。2,4－DCBA与尿囊素、甲醇,丙二醇、甘油和没药的乙醇提取物配伍。

抗菌谱 2,4－DCBA与Bronopol配合使用显示出协同效应,MIC值减少。

毒理学评价 急性经口毒性:小鼠LD_{50}2.3g/kg,大鼠LD_{50}3.0g/kg。亚慢性毒性:大鼠每日喂养7.2和14.4mg/kg,90天试验,无毒性。一次皮肤刺激试验:质量分数为0.5%溶液涂于家兔背部脊柱两侧脱毛的皮肤,连续5天,未发现在刺激作用。局部皮肤反应:质量分数为1%溶液与豚鼠腹部脱毛皮肤接触4～5h无损伤或很轻微损伤,更高浓度引起肿胀、发炎和发泡。兔眼睛刺激性:质量分数为0.8%溶液无刺激性。豚鼠致敏作用试验:无

抗　菌　谱

试验微生物量 /~10^6CFU·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}			
	2,4-DCBA	Bronopol	混合物	
			2,4-DCBA	Bronopol
金黄色葡萄球菌	1000	62.5	250	31.3
大肠杆菌	500	31.3	1.9	31.3
粘质沙雷氏菌	500	31.3	1.9	31.3
肺炎杆菌	500	—	—	
绿脓杆菌	1000	31.3	62.5	31.3
荧光假单胞菌	1000	31.3	250.0	15.6
洋葱假单胞菌	500	31.3	250.0	15.6
白色念珠菌	500	1000	250	15.6
酿酒酵母菌	500	1000	250	31.3
黑曲霉菌	250	1000	250	7.8
点青霉菌	250	-		—

致敏作用。致突变性试验：Ames试验阴性。

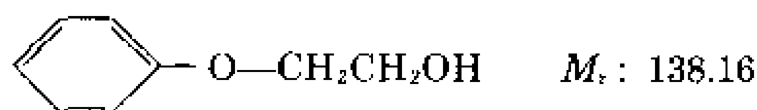
环境毒性：水蚤LC_{50}(半致死量)22.0mg/kg(24h)，13.1mg/kg(48h)。虹鲑鱼：LC_{50}18.9mg/kg(24h)，14.4mg/kg(48h)，13.3mg/kg(72h)。绿头鸭：急性经口毒性2.5mg/kg。

应用　GB7916—87和EEC规定最高允许浓度质量分数为0.15%。主要用作水溶液、护肤乳液和膏霜、凝胶制品的防腐剂。2,4-DCBA还可用作灭菌剂和消毒剂，用于灭菌油膏、口腔洗液和漱口液，6-正戊基间甲酚(质量分数为0.03)与2,4-DCBA(质量分数为0.06%)配合添加于治疗口腔溃伤的软锭剂。

市售商品　Myacide SP/TF(Boots Microcheck), Unikon A-22 (Induchem), Myacide SPC (Inolex Chemical)。

4. 苯氧基乙醇(2-Phenoxyethanol或Phenoxetol)[87,89]

结构式　$C_8H_{10}O_2$



M_r: 138.16

物理和化学性质　油状液体，稍有芳香气味和火辣辣味。熔点14°C，沸点244.9°C，相对密度(20°/20°C)1.1094，蒸气压(20°C)<1.333Pa，闪点107°C。溶解度：水2.6g/100ml，白矿油0.7g/100ml，棕榈酸异丙酯3.9g/ml，橄榄油2%。苯氧基乙醇溶于碱的水溶液，与甘油、丙二醇乙醇，乙醚、苯混溶。水在苯氧基乙醇中的溶解度为9,3g/100ml。在一些体系的分配系数：棕榈酸异丙酯-水体系2.9，花生油-水体系2.6，白矿油-水体系0.3。苯氧基乙醇是很好的溶剂和防腐剂，常被用作防腐剂体系的复配溶剂。国外较常使用苯氧基乙醇是含量质量分数为92%~94%，含有2mol环氧乙环的产品(如Rose Ether phenoxy-ethanol, Emery Industries)。

苯氧基乙醇添加至各类配方中，不会引起稳定性的改变，但对产品的粘度影响较大。对于含苯氧基乙醇质量分数为1%的各类体系，如香波和液体皂类粘度只有不含苯氧基

乙醇对比样品64%左右，O/W乳液约只有21%；对于护发润丝粘度会增加，约为对比样品2.34倍，W/O膏霜则约为1.12倍。苯氧基乙醇不仅是防腐剂，也有一定乳化作用，对配方是有影响的，使用时应多加注意。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}(系列稀释，24h和72h培养)
金黄色葡萄球菌	2000
大肠杆菌	4000
肺炎杆菌	4000
绿脓杆菌	4000
白色念珠菌	5000
黑曲霉菌	5000

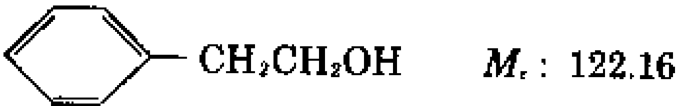
毒理学评价　急性经口毒性(大鼠)LD_{50}1.26～2.33ml/kg。急性经皮肤毒性(兔)LD_{50} 2.0ml/kg。一次皮肤试验：浓度质量分数为2.2%，日最大制量为40ml，与受伤皮肤接触，无刺激作用。眼睛刺激试验：无稀释，有刺激作用；质量分数为2.2%蒸馏水溶液0.1ml(兔)，无刺激作用。

应用　GB7916—87和EEC规定化妆品中最大允许浓度质量分数为1.0%。常对对羟基苯甲酸酯类、脱氢乙酸和山梨酸复配使用，一般添加丙二乙醇，以增加它的溶解度。它与季铵盐结合，用作杀菌剂；也可用作杀虫剂。

市售商品　Dowanol EPH(Dow);Pheyl Cellosolve (Union Carbide);Phenoxetol (Nipa); Emthox 6705 (Emery PCPG); Rowopal MPG(Rewo Chemical Group)。

5. 苯乙醇(Phenethyl Alcohol或Benzyl Carbinol)

结构式　$C_8H_{10}O$



物理和化学性质　无色液体，带有玫瑰花香气味。它是一种天然醇，存在于天然精油中，如玫瑰油和信风子油。充分搅拌和振荡后，在水中溶解度2ml/100ml水。1份苯乙醇可与一份质量分数为50%乙醇混溶。最佳使用的pH值为酸性范围。对氧化剂不稳定。非离子表面活性剂和吐温－80会使它部分失活。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}(系列稀释，pH6.2，培养时间24h和72h)
金黄色葡萄球菌	1250
大肠杆菌	2500
肺炎杆菌	2500
绿脓杆菌	2500～5000
荧光假单胞菌	2500
白色念珠菌	2500
黑曲霉菌	5000
点青霉菌	5000

对革兰氏阳性和阴性细菌的活性高，对酵母菌和霉菌活性小，但苯乙醇可增加细菌细胞膜的渗透性。常与季铵盐、洗必泰、对羟基苯甲酸酯类、三氯叔丁醇和氯甲酚等复配混用。

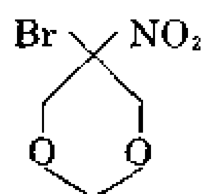
毒理学评价　急性经口毒性(大鼠)：LD_{50}1.79g/kg。急性经皮肤毒性(豚鼠)：LD_{50}5～10ml/kg。人眼睛刺激性：质量分数为0.75%浓度会激发起刺激作用。豚鼠致敏作用：质量分数为1%～2%浓度无致敏作用。致畸变性：无危害。

应用　EEC规定用量质量分数为0.5%。眼用美容化妆品用量质量分数为1%。主要用作药物抗菌剂，眼药水的防腐剂，质量分数为0.3%浓度与质量分数为0.01%季铵盐结合可用作皮肤杀菌剂。口腔药物用量质量分数为0.3%～0.5%。

二、甲醛的供体和醛类衍生物防腐剂

1. 5－溴－5－硝基－1，3－二噁烷(5－Bromo－5－nitro－1,3－dioxane, CTFA名：Bronidox L)

结构式　$C_4H_6BrNO_4$



M_r：212.0

物理和化学性质　市售产品是含活性物10%(g/100ml)的丙二醇溶液。其溶解度(以g/100ml计)(20°C)：水0.46%、乙醇25%、异丙醇10%以上、丙二醇10.0%以上，可溶于植物油，不溶于白矿油。最佳使用pH值5～7。pH<5和温度高于50°C时不稳定；会腐蚀金属容器。与半胱氨酸不配伍，与非离子表面活性剂配伍，在蛋白质存在时，要求的浓度较高，质量分数为0.5%。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	MIC/$\mu g \cdot ml^{-1}$(系列稀释试验，24h和72h培养)
白色葡萄球菌	50
金黄色葡萄球菌	75
粪链球菌	75
大肠杆菌	50
普通变形杆菌	50
粘质沙雷氏菌	25
绿脓杆菌	50
荧光假单胞菌	50
白色念珠菌	25
酿酒酵母菌	10
黑曲霉菌	10

Bronidox的抗菌活性可能是依赖于酶系统的硫羟基和巯基氨基酸的氧化作用。在一

般情况下(pH5～7,40°C以下),不会放出甲醛。它是一种广谱的抗菌剂。

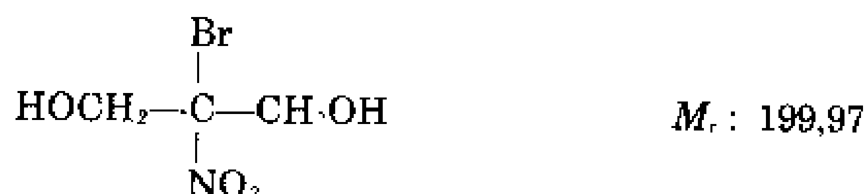
毒理学评价　急性经口毒性: LD_{50}(小鼠)590mg/kg,LD_{50}(鼠)445mg/kg。亚急性经皮肤毒性(鼠): 每天10,50和100mg/kg剂量,15周后不显毒性;每天剂量200mg/kg时,几剂后,出现死亡。一次性皮肤刺激试验(浓度以质量分数计): 浓度0.5%以上,对皮肤有刺激;0.5%橄榄油悬浮液不会引起皮肤刺激。人体皮肤试验: 0.1%浓度斑贴试验,无刺激作用。0.5%悬浮液和0.25凡士林膏显示出刺激作用。部分经皮肤吸取,经尿新陈代谢。兔眼睛刺激试验: 0.05%浓不产生刺激作用,刺激性阈值约为0.1%,豚鼠致敏试验阴性。

应用　GB7916—87和EEC规定用量质量分数为0.1%。只用于用后清洗的产品,也用作工业防腐剂。

市售商品　Bronidox L(Henkel KGA)

2. 2－溴－2－硝基－1,3－丙二醇(3－Bromo－2－nitropropane－1,3－diol,或Bronopol)[87,90,91]

结构式　$C_3H_6BrNO_4$



M_r: 199,97

物理和化学性质　白色结晶或结晶粉末,稍有特征气味。Boots Microcheck公司的产品有3种规格。①Bronopol－Boots BP: 熔点约130°C(接近熔点前发生分解)。质量规格(以质量分数计)纯度≥99%,硫酸盐灰分≤0.1%,水分≤0.5%。②Myacide BT: 白色至淡棕色的结晶,熔点高于120°C。质量规格(以质量分数计)溴化钠含量≤1%,干燥失重≤0.5%,2－甲基－2－硝基－1,3－丙二醇含量≤0.8%,顺式(羟基－甲基)硝基甲烷≤0.5%Bronopol含量≥98.0%。③工业级产品Myacide AS,含量质量分数≥9.5%。Bronopol在一些溶剂中的溶解度和在一些溶剂体系的分配系数见表1－7－30和表1－7－31。在良好的贮存条件下,固体Bronopol可保存3年,其活性不变;避光贮存可保存2年;一般情况下,保存1年活性不变。

表 1-7-30　室温下(22～25°C)Bronopol在一些溶剂的溶解度(近似值)

溶　剂	溶解度/g·(100ml)⁻¹	溶　剂	溶解度/g·(100ml)⁻¹
水	28	聚乙二醇单甲醚	54
乙醇	56	N－甲基吡咯烷酮	102
异丙醇	41	肉豆蔻酸异丙酯	<0.5
乙二醇	61	癸二酸二乙酯	10
丙二醇	52	花生油	<0.5
甘油	1	蓖麻油	<0.5
聚乙二醇－300	11	棉籽油	<0.5
二聚丙二醇	48	橄榄油	<0.5
丙二醇甲醚	61	白矿油	<0.5
二聚丙二醇甲醚	54	氯仿	0.9
碳酸丙酯	42	甲醇	89

表 1-7-31　Bronopol在一些溶剂体系的分配系数(22～24°C)

溶剂体系	分配系数	溶剂体系	分配系数
己醇/水	0.74	花生油/水	0.11
环己醇/水	1.63	氯仿/水	0.068
异辛烷/水	<0.01	二氯甲烷/水	0.045
白矿油/水	0.043		

Bronopol最佳使用的pH值范围5～7。它在pH＝4时最稳定。随着介质的pH值增加，其溶液的稳定性下降。温度对Bronopol的碱性溶液的稳定性影响很大(表1－7－32)。

表 1-7-32　在各种条件下Bronopol的半衰期(300mg/kg浓度水缓冲溶液)

温度t/°C	pH4	pH6	pH8	pH10
5	≫5年	>6年	6个月	4个月
22～25	≫5年	>6年	4个月	—
30	—	>4个月	14d	—
40	>2年	4个月	8d	—
50	2周	36h	3h	—

在碱性的条件下，长时间的光照射使Bronopol溶液变成黄色或棕色，但没有证据表明颜色变化与抗菌活性损失之间的关系。与不锈钢、钖、涂漆的铝、聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯和其他聚合物的容器接触，Bronopol的溶液是稳定的；但与没有保护涂层的铝和铁容器接触，会产生中等的腐蚀作用和有限的抗菌活性的损失。

当Bronopol在水溶液中分解时，只产生很低含量的甲醛。EEC丹麦环境部的研究结果表明，在pH值9.6时，Bronopol大约释放出最大的理论值是40％的甲醛，也就是说100mg/kg的Bronopol只释放出12mg/kg的甲醛；在通用配方的pH6的情况，5天后只有理论量的10％，即3mg/kg的甲醛。显然，Bronopol的活性不是由于释放出来的甲醛的作用。除甲醛外，Bronopol的分解产物还有：溴离子、亚硝酸根离子、溴硝基乙醇和2－羟甲基－2－硝基－1，3－丙二醇。

Bronopol可与配方中使用的各类表面活性剂配伍，保持其抗菌活性。在pH5.0的缓冲溶液中，下列表面活性剂存在，Bronopol仍保持很好的稳定性：月桂醇聚氧乙烯硫酸钠和椰子油二乙醇酰胺混合物(即AES和6501的混合物)，脂肪醇聚氧乙烯－聚氧丙烯醚，十六醇聚氧乙烯醚，聚氧丙烯二乙基甲基氯化铵，十二醇硫酸酯三乙醇胺盐，N－烷基二甲基甜菜碱，十二醇聚氧乙烯醚磺基琥珀酸钠。在高温时，Bronopol与两性椰子基咪唑啉羧酸酯不配伍，但在室温时影响较小。其他一些有机物和蛋白质对Bronopol的抗菌活性有影响(表1－7－33)。

Bronopol的杀菌浓度(24h，37°C)只比抑菌浓度高2～4倍，它抗革兰氏阴性细菌的活性较抗革兰氏阳性细菌强，对芽胞细菌活性弱。Bronopol对新陈代谢的细胞的活性较静止的细胞大，含巯基的化合物会使它的抗菌活性失活，失活时会有巯基的酶会出现。卤硝基化合物可与酶系统中广泛存在的巯基反应，形成二硫键，这样情况下，在接近MIC的浓度时对脱氢酶的活性有抑制作用，脱氢酶会引起膜结构的改变，使细菌的细胞泄漏，对细

表 1-7-33　一些有机物、蛋白质和其他物质对Bronopol活性的影响(琼脂稀释液)[①]

添加剂[②]	MIC/mg·kg⁻¹	添加剂	MIC/mg·kg⁻¹
纯Bronopol样品	12.5	1%吐温-80	12.5
10%牛血清	12.5~50	5%吐温-80	12.5
50%牛血清	50~100	5%司盘-80	12.5
10%人血清	25	5%十二醇硫酸酯二乙醇胺	12.5
50%人血清	50	5%十二醇醚硫酸酯钠盐	25
10%草酸防凝马血	50~100	5%烷基二甲基甜菜碱	25
50%草酸防凝马血	400~800	5%蛋白水解产物	12.5
10%牛奶	12.5	0.1%卵磷脂	12.5
拮抗剂			
0.1%半胱氨化物	200~800	0.1%硫代硫酸钠	50~200
0.1%巯基乙酸钠	100~200	0.01%偏亚硫酸氢钠	100~200

注: ① 试验微生物是绿脓杆菌

② 添加剂、拮抗剂的浓度均指质量分数

抗　菌　谱

试验微生物量/~10^6CFU·ml⁻¹	MIC/μg·ml⁻¹(系列稀释试验,培养24h和72h)
金黄色葡萄球菌	62.5
大肠杆菌	31.25
肺炎杆菌	62.5
绿脓杆菌	31.25
荧光假单胞菌	31.25
洋葱假单胞菌	31.25
白色念珠菌	200~1000
黑曲霉菌	200~1000
点青霉菌	200~1000

胞的完整性产生很大的影响。它是一种慢慢影响细胞壁的化合物。

毒理学评价　急性经口毒性: LD_{50}(雄性小鼠)374mg/kg,LD_{50}(雌性小鼠)327mg/kg,LD_{50}(雄性鼠)307mg/kg,LD_{50}(雄性鼠)342mg/kg。急性腹膜内急性: LD_{50}(雄性小鼠)35mg/kg,LD_{50}(雌性小鼠)33mg/kg,LD_{50}(雄性鼠)22mg/kg,LD_{50}(雌性鼠)20mg/kg。急性皮肤毒性: 60mg/kg剂量的丙酮溶液,施于鼠皮肤,会引起死亡。

一次皮肤刺激试验(浓度以质量分数计): 0.5%丙酮溶液、2.5%羧甲基纤维素水溶液和5.0%聚丙二醇溶液均不显刺激作用。兔眼睛刺激试验: 0.5%盐水溶液每天一次,连续4天,无刺激性;20%聚丙二醇-400(一次使用)无刺激性,5%有刺激性。

豚鼠致敏试验: (浓度以质量分数计): 0.03%浓度皮下注射,7天后用1.5%浓度溶液敷贴注射位置(48h),进行激发。每隔1~2周后用0.4%浓度溶液敷贴24h,进行激发。第三次激发时有2/10数量的豚鼠引起致敏。

人体皮肤致敏试验结果见表1－7－34。

表 1-7-34　　Bronopol对人体皮肤致敏作用

基　质	Bronopol浓度w/%	阳性反应的分数	反应程度
凡士林	0	0/10	无反应
	0.5	0/10	无反应
	1	2/10	两人均轻度红斑
	2	4/10	中度红斑
pH5.5水的缓冲溶液	0	0/10	无反应
	0.05	0.10	无反应
	0.1	0.10	无反应
	0.25	1/10	轻度红斑

根据德国皮肤学临床试验和评价的研究表明，2623例中引起致敏的只有6人，占0.23%；而同期羟基甲苯酸酯引起致敏有14人，占0.53%。

慢性毒性试验：雄性和雌性鼠可容忍日服剂量20mg/kg。剂量为80和160mg/kg时会引起胃肠损害、呼吸困难和部分死亡。

致癌性试验　光毒性试验和致突变性试验均为阴性。

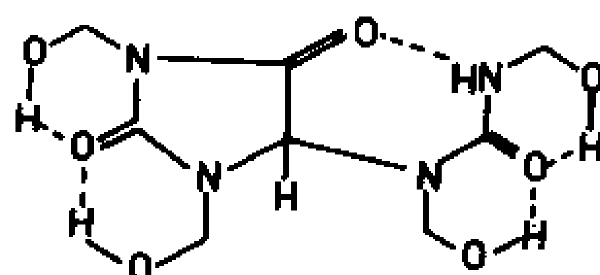
亚硝胺是由胺与氮的氧化物反应生成的产物，仲胺(如二乙醇胺)生成最稳定的亚硝胺，而其他类型的胺与氮的氧化物反应很弱或生成很容易分解的不稳定的亚硝胺。医学界认为亚硝胺有致癌作用。对化妆品和洗涤用品中存在低浓度的亚硝胺十分关注。欧洲的一些学者研究结果表明，人类因使用个人护理品而接触到亚硝胺的量还不到人类接触亚硝胺总量的1%，约有25%来自每天接触的香烟产品和饮食制品(如酒精饮料、鱼、熏和冷藏肉类、奶酪等)，约有75%左右来自消化道的内部生长。美国环保署的评估，由于使用个人护理品而接触到亚硝胺，其致癌的几率为1/50000000，远低于一般认定的安全标准(1/100000)。尽管使用Bronopol因亚硝胺致癌的几率很小，但仍应加以注意。在使用Bronopol时，尽可能避免使用胺类原料，如果需用，只能使用纯度高的叔胺类或乙氧基化的脂肪酸烷醇酰胺。此外，还可添加抗氧化剂(如BHA，BHT和维生素E等)抑制亚硝胺的生成。

应用　GB7916—87和EEC规定最高允许用量质量分数为0.1%。美国、加拿大、日本、瑞士、法国、德国、丹麦、英国和奥地利已批准使用。一些拉丁美洲国家、东欧、澳大利亚和东亚地区也批准使用。常用的浓度：香波200mg/kg，护肤膏霜300mg/kg，药物200mg/kg，牙膏、防晒用品和婴儿用品200mg/kg，原料和表面活性剂100mg/kg。

市售商品　Myacide Bronopol (Boots Microcheck)，Lexgard Bronopol (Inolex)，Onyxide 500(Onyx)。国内生产厂：布罗波尔(北京营养源研究所实验厂)。

3. N－(羟甲基)－N－(1,3－羟甲基－2,5－二氧－4－咪唑啉基)－N'－(羟甲基)脲 (N－Hydroxymethyl)－N－(1,3－Dihydroxymethyl)－2,5－dioxo－4－imidazolidinyl)－N'－(hydroxymethyl)urea，CTFA名：Diazolidingl urea，商品名：Germall Ⅱ][87,92]

结构式 $C_8H_{14}N_4O_7$



M_r: 278.23

物理和化学性质　市售Germal Ⅱ是白色流动吸湿性粉末，无味或略有特征气味。质量规格(以质量分数计)含氮19.0～21.0%，干燥失重≤3.0%，灼烧残渣≤3.0%，重金属含量≤10mg/kg。易溶于水(表1－7－35)。可用较广的pH值范围使用。稳定性好，可与所有类型离子表面活性剂和非离子表面活性剂、蛋白质配伍，也与大多数化妆品原料配伍。

表 1-7-35　　Germal Ⅱ在各种溶剂的溶解度(室温)

溶　剂	溶解度/g·(100g溶剂)⁻¹	溶　剂	溶解度/g·(100g溶剂)⁻¹
水	230	乙醇	0.01
丙二醇	69	甲醇	0.05
甘油	57	矿物油	<0.01

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml⁻¹	MGC/μg·ml⁻¹	MIC/μg·ml⁻¹
金黄色葡萄球菌	1000	250
大肠杆菌	4000	1000
肺炎杆菌	4000	500
绿脓杆菌	4000	1000
荧光假单胞菌	2000	1000
洋葱假单胞菌	2000	1000
白色念珠菌	8000	8000
黑曲霉菌	8000	4000
点青霉菌	8000	4000

注：系列稀释试验，培养时间24h和72h

Germall Ⅱ抗细菌的活性较咪唑烷基脲好，但抗霉菌的活性较咪唑烷基脲差。在使用浓度范围内，革兰氏阴性和阳性细菌可被抑制和杀菌。一般与对羟基苯甲酸酯类配伍使用，增强抗霉菌的活性。在个人护理用品中常采用的基本体系(用量以质量分数计)：Germal Ⅱ0.20%，对羟基苯甲酸甲酯0.2%和丙酯0.10%。

毒理学评价　急性经口毒性(鼠)：2.57g/kg。急性皮肤毒性(兔)：>2.0g/kg。亚急性经口毒性(鼠)：90天内，日剂量100mg/kg，无毒性反应。一次皮肤刺激试验(兔)：质量分数

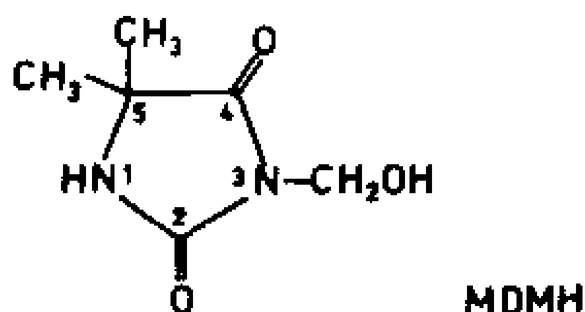
为1.0%或5.0%溶液不引起皮肤刺激性。眼睛刺激性试验：质量分数为1.0%和5.0%溶液不刺激眼睛。致敏试验(豚鼠)：非致敏原。皮肤畸变试验(鼠)：没有形成畸变。突变性试验(鼠)：阴性。

应用　EEC规定化妆品最高允许用量质量分数为0.5%。美国CIR已确认其安全性，用量质量分数为0.5%。日本还未批准使用。我国Germal Ⅱ还未列入GB7916—87标准中，但有其类似化合物1,3－双(羟甲基)－5,5－二甲基咪唑啉－2,4－二酮。一般使用浓度质量分数为0.03%～0.3%，pH值范围3～9。常与对羟基苯甲酸酯和其他防霉菌的防腐剂配伍使用。

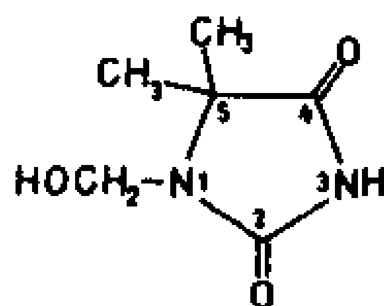
市售商品　Germal Ⅱ(SuttonLab.)Unidiacide U－26(Induchem)。

4．1－(羟甲基)－5,5－二甲基乙内酰脲(1－(Hydromethyl)－5,5－dimethylhydantion或1－(Hydromethyl)－5,5－dimethyl－2,4－imidazolidinedione, CTFA名：MDM hydantoin)和1,3－二羟甲基－5,5－二羟甲基乙丙酰脲(1,3－dimethylol－5,5－dimethylhydantoin,或1,3－*bis* (hydroxymethyl)－5,5′－dimethyl－2,4－imidazolidinedione, CTFA名：DMDM hydantoin)[87,93,94]

结构式　MDM乙内酰脲　$C_6H_{10}N_2O_3$　　M_r：158.16

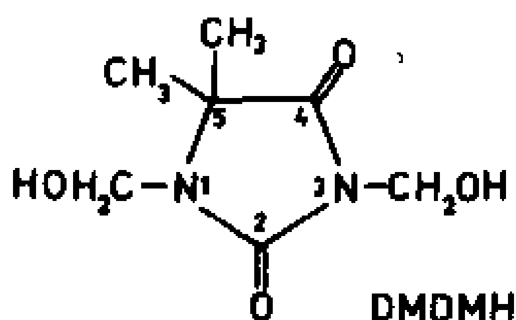


3－(羟甲基)－5,5－二甲基乙内酰脲



1－(羟甲基)－5,5－二甲基乙内酰脲

DMDM乙内酰脲　$C_7H_{12}O_4N_2$　　M_r：188.12



1,3－(羟甲基)－5,5′　二甲基乙内酰脲

物理和化学性质　MDM乙内酰脲和DMDM乙内酰脲是非离子环状化合物，甲醛供体。MDM乙内酰脲有两种异构体。市售的DMDM乙内酰脲是质量分数为55%浓度的水溶液(Glydant, Lonza)，无色透明液体，带有甲醛气味，凝固点－11°C，相对密度(25°/4°C)1.158，pH值6.5～7.5，粘度(25°C)5.5mPa·s，游离甲醛含量质量分数为1.0%，总甲醛含量质量分数为17.0%颜色(APHA)10。

在实验室试验中，－18,25和50°C贮存一年，Glydant的游离甲醛和总甲醛含量不变。在同样条件下，货仓贮存9个月其组成也不变。加热至80°C会降低游离甲醛的含量，但结合甲醛含量不变。在pH5,7或9时，Glydant储存32天组成不变。在90°C以下时

稳定。Glydant在使用浓度下(w=0.2%)甲醛浓度质量分数只有0.0042%。Glydant对铁和没有涂层的铝容器稍有腐蚀作用。纯MDM乙内酰脲和DMDM乙内酰脲的物理性质见表1－7－36。

表 1-7-36　　DMDMH和MDMH的物理性质

	DMDMH	MDMH
分子式	$C_7H_{12}N_2O_4$	$C_6H_{10}N_2O_3$
相对分子质量	188.19	158.16
结合甲醛w/%	31.91	18.99
外观	白色结晶	白色结晶
气味	略有甲醛气味	略有甲醛气味
熔点t/°C	102～104	116～121
沸点t/°C	分解	分解
蒸气压(60°C,Pa)	66.7	-
甲醛蒸气平衡浓度/mg·kg⁻¹	—	20
溶解度/g·(100g溶剂)⁻¹		
水(20°C)	177.3	83.3
水(30°C)	>200	125.4
甲醇	107.5	84.8
丙酮	20.2	23.4
乙醇	56.4	54.0
异丙醇	15.3	17.8
氯仿	1.52	0.84
氯甲烷	0.92	0.78
甲苯	0.09	0.11
环己烷	0.02	0.11

注：与1mol/L的MDMH溶液成平衡的甲醛蒸气浓度

抗　菌　谱

试验微生物量/～10⁶CFU·ml⁻¹	MDMH	DMDMH	
	MIC/μg·ml⁻¹①	MIC/μg·ml⁻¹	MGC/μg·ml⁻¹②
金黄色葡萄球菌	512	250～800	4000
大肠菌	1042	500	4000
肺炎杆菌	1042	500	
绿脓杆菌	2048	800～1000	4000
荧光假单胞菌	1024	800～1000	
洋葱假单胞菌	2048		
白色念珠菌	2048	725～1250	5000
黑曲霉菌	2048	750～1500	
点青霉菌	1024	750～1500	
奇异变形杆菌		800	4000

注：① 系统稀释试验，培养24h和72h。
② 悬浮试验，接触时间24h和72h。

DMDMH只有较高浓度才能抗霉菌，使用时与其他防腐剂配伍(如对羟基苯甲酸酯类、凯松—CG和甲醛)，能扩大其抗菌谱。

毒理学评价　Glydant　(DMDMH)，急性经口毒性：LD_{50}(雄性鼠)2.7g/kg，LD_{50}(雌性鼠)3.8g/kg。急性皮肤毒性：LD_{50}(兔)>20g/kg。亚急性皮肤毒性(28天)：浓度4000和400000mg/kg溶液，每日施于皮肤，无反常症状。一次皮肤刺激(兔)：无刺激作用。人体敷贴试验：浓度4000mg/kg，9h和24h封闭诱发未引起刺激；未发现致敏作用(50人)。兔眼睛刺激试验：1.0g/100ml溶液无刺激作用。无毒性试验：阴性。致突变性和致畸性试验：阴性。皮肤吸收试验：放射性示踪原子测定90%(浓度w=0.5%)未被吸收，小量吸收物任意分布和排泄出体外。环境毒性：绿头鸭急性经口毒性LD_{50}>10g/kg；鲑鱼最大容忍量96hTL_{80}514mg/kg。

应用　EEC规定用量MDMH和DMDMH均为0.2%。我国GB7916—87规定用量0.2%(甲醛)游离值或理论有效值。当浓度质量分数大于0.05%游离甲醛时，注明含有"甲醛"；MDMH仅在使用后清洗掉产品中使用。在日本还未被批准使用，但随在各国普遍使用，会在不久将被批准使用。

市售商品　MDMH：Dantoin　MDMH(Glyco)。DMDMH：Dantoin　DMDMH(Glyco)；Glydant(Lonza)。

5. 甲醛(Formaldehyde或Formalin)

结构式　CH_2O　　M_r：30.03

物理和化学性质　甲醛在常温下为无色气体。熔点－92°C。沸点－21°C。有强烈的刺激性气味，在水中溶解度很大。市售的甲醛溶液约含质量分数为37%水溶液，一般含有质量分数为8%～12%甲醇，以防止其聚合；无色液体，有较强的刺激性气味，对人的眼睛、鼻粘膜有刺激作用。稀甲醛水溶液中的甲醛几乎全部转化成其水合物甲二醇$CH_2(OH)_2$。浓的甲醛溶液久贮易混浊，在低温时则形成三聚甲醛沉淀；经长时间的置放或使之慢慢蒸发，则聚合成多聚甲醛$(CH_2O)_n$，n=6～50。甲醛是强还原剂，特别在微量碱存在时还原性更强，在空气中慢慢氧化成甲酸。

甲醛与氨、碱、过氧化氢、碘、高锰酸钾、丹宁、铁、明胶、重金属盐类不配伍。与阴离子、阳离子和非离子表面活性剂配伍。蛋白质可使甲醛失活。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	MGC/μg·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}
金黄色葡萄球菌	62.5	125
大肠杆菌	31.25	125
肺炎杆菌	31.25	125
绿脓杆菌	62.5	125
荧光假单胞菌	62.5	125
洋葱假单胞菌	62.5	125
白色念珠菌	250	500
黑曲霉菌	500	500
点青霉菌	500	500

毒理学评价　急性经口毒性：LD_{50}(鼠)800mg/kg，LD_{50}(豚鼠)260mg/kg。急性皮下毒性：LD_{50}(小鼠)300mg/kg，LD_{50}(狗)800mg/kg。吸入毒性：250mg/kg(4h)，LD(猫，致死量)800mg/kg，LD(男人)36mg/kg。对人毒性：甲醛蒸气强烈刺激粘膜，允许最高浓度3mg/kg，德国规定1mg/kg，甲醛浓度0.03～4mg/kg接触35min，对眼睛、鼻和喉有刺激作用。对人皮肤有刺激作用(非免疫性的)，接触变应性皮炎和接触性荨麻疹。质量分数为1%～2%浓度溶液或吸入会引起应变，应变的阈值质量分数为0.3%。质量分数为2%甲醛的敷贴试验，人类1%～4%呈阳性反应。30mg/kg浓度的溶液的敷贴试验每9人有4个呈阳性反应。致突变性：Ames试验阴性；小鼠淋巴瘤阳性；姐妹染色半体交换阳性；骨髓染色体畸变阴性。致癌性：甲醛气体对大鼠有致癌性，证据充分。对人的致癌性缺乏足够的流行病学证据。有认为对人似有致癌危险，美国环保局已把甲醛列为致癌物。

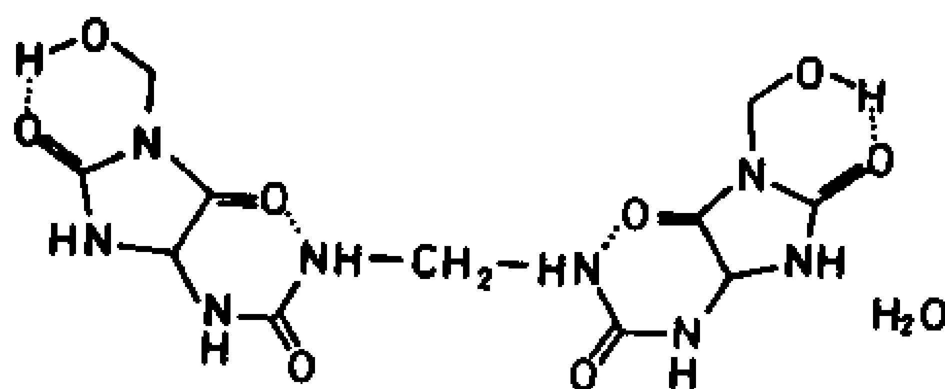
应用　EEC规定最高允许浓度质量分数为0.2%，口腔卫生制品质量分数为0.1%。日本未批准使用。我国没有列人GB7916—87标准，但其他甲醛供体已列入标准，规定游离或理论有效值质量分数为0.2%(甲醛)，实际上一直使用于洗发类制品。有些国家规定不允许使用于婴儿用品。甲醛也用作消毒剂。

市售商品　上海溶剂厂、山东济南有机化工厂、福建厦门第二化工厂、吉化公司化肥厂、北京化工厂、北京化工三厂、天津化学试剂二厂等。

6. 咪唑烷基脲[*N*,*N*′-methylene-bis [*N*′-[1-(hydroxy-methyl)-2,5-dioxo-4-imidazolidinyl]urea, CTFA名：Imidazolidinyl urea[87,95]

结构式　$C_{11}H_{16}N_8O_8$　　　M_r：388.31

　　　　$C_{11}H_{16}N_8O_8 \cdot H_2O$　　M_r：406.33



NN′-亚甲基-双{*N*′-[1-(羟甲基)-2,5-二氧-4-咪唑烷基]}脲

物理和化学性质　市售咪唑烷基脲名为Germall 115。白色流动性的粉末，无味或稍有特征气味。$w=30\%$溶液的颜色不深于APHA20。含氮量质量分数为26.0%～28.0%。pH值($w=1\%$溶液)6.0～7.5。干燥失重质量分数≤3.0%，灼烧残渣质量分数≤3.0%，重金属≤10mg/kg，钠离子质量分数≤1%。约有10%咪唑烷基脲呈钠盐的形式存在。Germall115粉末160°C以上分解，在10°C以上，其水溶液释放出甲醛。Germall115可在较宽pH值范围内使用。可与所有离子和非离子表面活性剂配伍，可与蛋白质配伍。Germall 115在各种溶剂的溶解度(25°C，100g溶剂)：水200g，甘油100g(溶解慢，需加热和搅拌)，乙二醇150g，丙二醇120g，甲醇0.05g，无水乙醇<0.05g，乙醇($w=90\%$)<0.05g，乙醇($w=70\%$)0.3g，乙醇($w=60\%$)4g，乙醇($w=50\%$)40g，异丙醇<0.05g，

芝麻油<0.05g，白矿油<0.05g。在配制Germall 115溶液时，可先用水溶解，然后，用溶剂稀释。

抗　菌　谱

试验微生物量/~10^6CFU·ml^{-1}	MGC/μg·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}
金黄色葡萄球菌	2000	1000
大肠杆菌	8000	2000
肺炎杆菌	8000	2000
绿脓杆菌	8000	2000
荧光假单胞菌	8000	2000
洋葱假单胞菌	4000	2000
白色念珠菌	8000	8000
黑曲霉菌	8000	8000
点青霉菌	8000	8000

咪唑烷基脲w=0.2%浓度对革兰氏阳性细菌有效，w=0.5%浓度对革兰氏阴性细菌有效，在使用浓度w=0.2%~0.5%内，对霉菌无效。一般将咪唑烷基脲与对羟基苯甲酸酯类、酸性pH值的山梨酸和脱氢乙酸、季铵盐和三氯生复配使用，并且有协同效应。较常用的体系：Germall 115 w=0.30%，对羟基苯甲酸甲酯w=0.2%及丙酯w=0.10%。

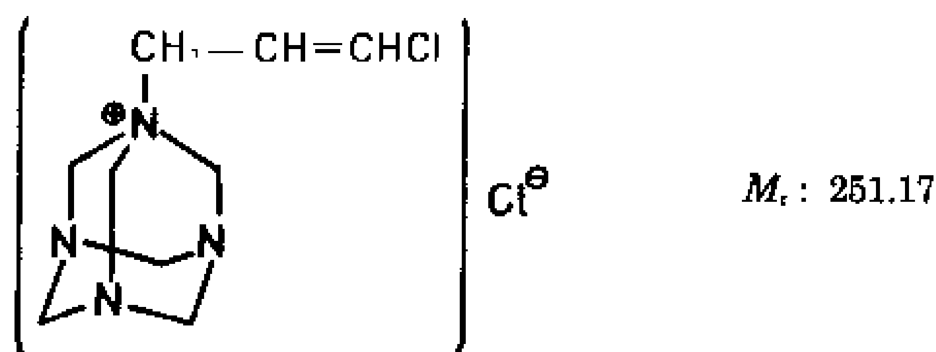
毒理学评价　急性经口毒性：LD_{50}(鼠)5.2g/kg，LD_{50}(小鼠)7.2g/kg。亚急性毒性(90天)：经口毒性，6~600mg/kg剂量，全部试验动物存活，无毒性。急性皮肤毒性：LD_{50}(兔)>8g/kg。亚急性皮肤毒性(21天，兔)：皮肤接触Germall 115每天剂量为20，45，90，200mg/kg，均无刺激作用。一次皮肤刺激试验(w=50%水溶液，兔)：无水肿；擦伤皮肤有严重水肿和红斑。敷贴试验(w=10%浓度)：200人重复敷贴，无发现刺激和致敏。兔眼睛刺激试验：w=5%，10%和20%溶液不产生刺激。致畸性试验：口服剂量30，95和300mg/kg，未观察到反应。急性吸入毒性：LC_{50}(鼠)5mg/L，无毒。光毒性和致敏性(豚鼠)：阴性。

应用　EEC和GB7916-87标准规定最高允许使用浓度质量分数为0.6%。一般Germall 115与其他防腐剂配伍使用。常用体系Germall 115w=0.2%~0.5%，对羟基苯甲酸甲酯w=0.1%~0.20%和丙酯w=0.10%~0.15%。可用于乳液、膏霜、护发素、香波和除臭剂。

市售商品　Germall 115(SuttonLab.)。Unicid U-13(Induchem)。极美-Ⅱ型防腐剂(上海轻工业研究所)。

7. 氯烯氮金刚烷(Cis isomer of 1-(3-chloroallyl)-3,5,7-triaza-1-azoniaadamantane-chloride,CTFA名：Quaternium 15)[87,96]

结构式　$C_9H_{16}Cl_2N_4$



顺式1－(3－氯丙烯基)－3,5,7－三氮(杂)－1－氮鎓金刚烷氯化物

物理和化学性质　氯烯氮金刚烷是季铵化金刚烷型化合物。它是奶白色吸湿性粉末，无气味。市售产品Dowicil　200　(Dow)，活性物含量质量分数为94％，颜色(Gardner) 2。Dowicil　200在各种溶剂的溶解度(25°C，100g溶剂)：水127.2g，无水乙醇2.40g，异丙醇＜0.1g，甲醇20.8g，甘油(w＝99.5％)12.6g，白矿油＜0.1g，丙二醇18.7g，PPG－2甲基醚0.2g，甲氧基丙醇1.07g。最佳使用pH值4～10。新鲜配制的Dowicil　200溶液的pH值4.5～5.5，静置数小时后，溶液的pH值稍稍位移，平衡时保持pH6.5～7.5。调节Dowicil 200的溶液或产物的pH值应使用有机酸和碱，被免使用浓的强酸和强碱，在pH＜4和pH＞10时Dowicil 200不稳定。

浓的Dowicil 200 (w＞1％)贮存绝不可超过2周，浓溶液会逐渐降低其抗菌活性。在使用浓度下(w＝0.02％～0.3％)用于保存化妆品，有效期可达2年以上。含Dowicil　200的配方有时会变黄色，这可能由于Dowicil　200和香精配合的问题，变黄现象只有少数体系出现，选择香精时应进行试验。很多情况下添加小量的硼酸钠或亚硫酸钠可防止变色。避免使用强的氧化剂和还原剂。Dowicil　200溶液在60°C以上时不稳定，溶液会变黄。可与阴离子、阳离子和非离子表面活性剂，蛋白质等配伍。

抗菌谱　　**由系列稀释试验得出的抗菌谱**[87]

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	MIC/$\mu g \cdot ml^{-1}$
金黄色葡萄球菌	200
大肠杆菌	500
肺炎杆菌	750
绿脓杆菌	1000
荧光假单胞菌	1000
洋葱假单胞菌	1000
白色念珠菌	＞3000
黑曲霉菌	＞3000
点青霉菌	＞3000

毒理学评价　急性经口毒性：LD_{50}(大鼠)0.94～1.5g/kg，LD_{50}(兔)40～80g/kg。一次性皮肤刺激(人)：无刺激作用。豚鼠致敏试验：p＝2％浓度以下不会引起致敏作用。致突变性试验：阴性。

应用　EEC规定最高允许浓度w＝0.3％，Dowicil　200未列入我国GB7916—87标准。Dowicil200不会释放出甲醛。其使用量：香波w＝0.2％，护发和护肤品

由琼脂营养物的抑制试验结果得出的抗菌谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml⁻¹		MIC/μg·ml⁻¹
细菌	粪产碱杆菌	50
	枯草杆菌(ATCC 8473)[2]	100
	产气大肠杆菌(ATCC 13048)	100
	大肠杆菌(ATCC 11229)	100
	肺炎肝菌(ATCC 8308)	50
	普通变形杆菌(ATCC 881)	50
	绿脓杆菌(ATCC 10145)	50
	绿脓杆菌(PRD－10, ATCC 15442)	250
	金黄色葡萄球菌(ATCC 6538)	50
霉菌	黑曲霉菌(ATCC 16404)	500
	白色念珠菌(ATCC 10231)	250
	产黄青霉菌(ATCC 9480)	500
	发癣须枪芽胞菌	50

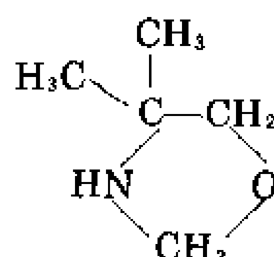
注: ATCC: the American Type Culture Collection

w=0.1%～0.2%。也用作工业防腐剂。Dowicil 200在日本还未获批准使用。在美国使用频度也较高。

市售商品　Dowicil 200(Dow Chemical Co.)。

8. 4,4－二甲基－1,3－噁唑烷(4,4－Dimethyl－1,3－oxazolicline,　CTFA名: Dimethyl oxazolicline)

结构式　$C_5H_{11}NO$



M_r: 101.15

物理和化学性质　市售商品名为OxadinA,属环状取代胺、噁唑烷类化合物,无色液体。有刺激性类胺气味。完全溶于水。最佳使用的pH值6.0(6.0～11.0)。低于pH5.0时不稳定。在pH5.5～11,可与阳离子、阴离子和非离子表面活性剂配伍。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml⁻¹	MGC/μg·ml⁻¹	MIC/μg·ml⁻¹	
		试验1	试验2
金黄色葡萄球菌	500	500	125～250
大肠杆菌	500	500	250～500
肺炎杆菌	500	500	
绿脓杆菌	500	500	250～500
荧光假单胞菌	250	500	250～500
洋葱假单胞菌	500	500	
白色念珠菌	1000	＞1000	500～1000
黑曲霉菌	500	＞1000	250～500
点青霉菌	1000	＞1000	

毒理学评价　急性经口毒性: LD_{50}(雌性鼠)950mg/kg。急性皮肤毒性: LD_{50}(兔)1400 mg/kg。吸入试验: LC_{50}(鼠)11.7mg/L。兔眼睛刺激: 5000mg/kg水溶液对眼睛无刺激作用。在使用浓度范围内对人体皮肤无致敏作用。致突变性: 阴性。

应用　我国GB7916—87标准和EEC标准(暂时允许使用)规定最大允许用量 w=0.1%，仅用于用后清洗掉产品中，产品pH值不可低于6。主要用于蛋白质香波，也用作工业杀菌剂。

市售商品　Oxadine A (International Mineral and Chemical Corp.)。

三、苯甲酸及其衍生物防腐剂

1. 苯甲酸(Benzoic acid)和苯甲酸钠(Sodium benzoic acid)

结构式　$C_7H_6O_2$　　M_r: 122.12

$C_7H_5O_2Na$　　M_r: 162



物理和化学性质

苯甲酸　白色荧光的鳞片或针状结晶，或呈白色粉末。熔点122.13°C，沸点249°C，相对密度(15°/4°C)1.2659，折光指数(25°C)1.53974，约100°C开始升华，室温下稍有安息香或苯甲醛的气味，能随水蒸气同时挥发。难溶于水(0.34g/100ml，25°C)，溶于沸水(4.55g/100 ml，90°C)。溶于乙醇(20°C，1g/2.3ml;沸腾，1g/1.5ml)，氯仿和乙醚，以及非挥发油或挥发油。微溶于溶剂已烷。其质量指标见表1－7－37。

表 1-7-37　　　　**质　量　指　标**

指　标	GB1901—80	FAO/WHO(1977)	FCC(1981)
含量w/%	≥99.5	≥99.5	99.5～100.5
熔点t/°C	121～123	121.5～123.5	121～123(凝固点)
溶状	符合规定	—	—
易氧化物	符合规定	阴性	阴性
易炭化物	不深于17号比色液	阴性	阴性
含氯化合物(以Cl计)w/% <	0.02	0.07(氯的有机化合物)	—
灼烧残渣w/% <	0.1	0.05(硫酸盐灰分)	0.05
重金属(以Pb计)w/% <	0.001	0.001	0.001
砷(以As计)w/% <	0.0002	0.0003	0.0003
水分w/% <	—	0.5(干燥失重)	0.7
pH值	—	4.0(水溶液)	—

苯甲酸钠　白色颗粒或结晶性粉末或雪片状。无臭或稍带安息香气味。在空气中稳定，易溶于水(25°C，53.0g/100ml)，溶于乙醇(1.4g/100ml)，水溶液pH值为8。其质量指标

见表1－7－38。

表 1－7－38　　　　质 量 指 标

指　　标	GB1902－80	FAO/WHO(1977)	FCC(1981)
含量w/%≥	99.0	99	99(干基计)
酸碱度	符合规定	符合规定	碱度(以NaOH计)<0.04%
溶状	符合规定		
氯化物w/%	≤0.1	氯化有机物(以Cl计)≤0.07	—
硫酸盐(以SO_4计)w/%≤	0.02	—	—
干燥失重w/%≤	1.5	1.5	—
重金属(以Pb计)w/%≤	0.001	0.001	0.001
砷w/%≤	0.0002	0.0003	0.0003
易炭化物	—	阴性	—
易氧化物	—	阴性	—
水分w/%≤	—	—	1.5

苯甲酸和苯甲酸钠最佳使用的pH值2～5，在低的pH值范围稳定。在蛋白质和甘油存在时会失去活性，与非离子表面活性剂、季铵化合物和明胶不配伍；与氯化钙有拮抗作用，不能同时存在，与氯化钠、异丁酸、葡萄糖酸、半胱氨酸盐酸盐也有类似作用，但较弱。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	MGC/μg·ml^{-1} (pH=6)	MIC/μg·ml^{-1} (pH=6)
金黄色葡萄球菌	20	50～100
大肠杆菌	160	100～200
肺炎杆菌	160	100～200
绿脓杆菌	160	200～500
荧光假单胞菌	160	200～500
洋葱假单胞菌	160	
白色念珠菌	1200	500～1000
黑曲霉菌	1000	500～1000
点青霉菌	1000	500～1000

只有未离解的分子才具有抗菌活性。未离解分子的百分数与pH值有关，苯甲酸未离解分子百分数：pH=4，60%；pH=5，13%；pH=6，1.5%；pH=7，0.15%。苯甲酸只有在酸性介质中才有效。苯甲酸钠的抗菌活性较苯甲酸差。有文献记载，1.180g苯甲酸钠的功能相当于1.0g苯甲酸。苯甲酸钠在pH值3.5时，w=0.05%溶液完全能阻止酵母生长，pH值6.5时，需要w=2.5%以上浓度才可阻止酵母生长。

毒理学评价　急性经口毒性：LD_{50}(小鼠)2.37g/kg，LD_{50}(鼠)LD_{50}1.7g/kg。亚慢性毒性(小鼠)：每日80mg/kg喂养3个月，死亡率较高。慢性毒性：每日40mg/kg，喂养(小鼠

和鼠)17和18个月，抑制生长。ADI 0～5mg/kg(FAO/WHO,1985)。中毒剂量(人)6mg/kg，GRAS(FDA, § 184.1733，1985)。

应用　EEC和GB7916－87规定最大允许浓度w=0.5％(以酸计)。用作化妆品、食品和药物(口腔)的防腐剂。

市售商品　国内生产厂家：江苏无锡农药厂、江苏如东县化工厂、浙江黄岩化工一厂、山东青岛红旗化工厂、山东张店工农化工厂。

2. 水杨酸(Salicylic acid或2－hydroxybenzoic acid)[87]

结构式　$C_7H_6O_3$



M_r：138.12

物理和化学性质　市售水杨酸为白色针状结晶或结晶性粉末。熔点157～159°C，沸点约211°C(266.644Pa)，76°C升华，当急剧加热时(在大气压力下)分解为酚和二氧化碳。1g水杨酸能溶于460ml水，15ml热水，2.7ml乙醇，3ml丙酮，42ml氯仿，3ml乙醚，135ml苯，52ml松节油，60ml甘油，约80ml脂肪或油；添加磷酸钠、硼砂、碱金属乙酸盐和柠檬酸盐可增加水杨酸在水中的溶解度。最佳使用的pH值4.0～6.0。阳光照射会逐渐变色，会避光贮存在密闭的容器内；铁盐也会使它变色。与铁盐、含亚硝基醚的酒精、乙酸铅和碘不配伍。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	MIC/$\mu g \cdot ml^{-1}$ (pH3.2)
金黄色葡萄球菌	1250
大肠杆菌	1250
肺炎杆菌	1250
绿脓杆菌	2500
荧光假单胞菌	1250
洋葱假单胞菌	2500
白色念珠菌	2500
黑曲霉菌	2500
点青霉菌	2500

水杨酸抗酵母菌和霉菌的活性较抗细菌活性高，但其抗细菌活性较苯甲酸高。与其他有机酸防腐酸相似，只有未离解的部分具有活性。水杨酸在不同pH值的未离解百分数：pH2，90％；pH4，8.6％；pH6，0.09％。水杨酸只在pH2～5才有抗菌活性。水杨酸主要攻击细菌原生质膜和抑制酶系统。

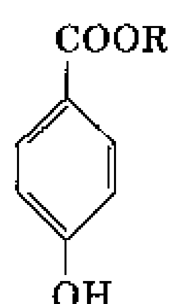
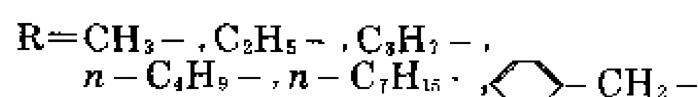
毒理学评价　急性经口毒性：LD_{50}(鼠)891mg/kg。LD_{min}(兔，最小致死量)1300mg/kg。水杨酸能很快地被吸收，但不发生新陈代谢。它分泌很慢，可能会产生积聚。

应用　EEC和GB7916－87标准规定最高允许用量质量分数为0.5％(以酸计)。禁止在3岁以下儿童用品和个人卫生用品中使用，标签上必要说明“3岁以下儿童禁用”。一般用量质量分数为0.025～0.2％。也用作食品防腐剂，但有一些国家禁用。可用于药物制剂，作为角质层分离剂。

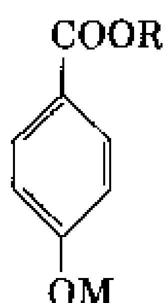
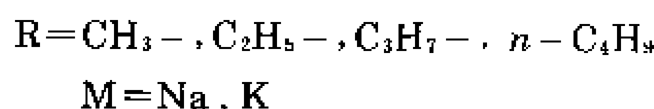
市售商品　国内生产厂：吉林化学工业公司染料厂，黑龙江牡丹江奋丰化工厂，江苏常州第三制药厂、江苏南京市江宁县农药厂、浙江金华染料化工厂、山东新华制药厂、上海第六制药厂。

3. 对羟基苯甲酸酯类(Esters of p－hydroxybenzoic acid或PHB esters, CTFA名：Parabens)[87,98～100]

结构式

对羟基苯甲酸酯类

对羟基苯甲酸酯盐类(水溶性)

物理和化学性质　对羟基苯甲酸酯是属苯甲酸酯类的衍生物，国内俗名为尼泊金酯。这类物质均为无色细小晶体或白色结晶粉末。无臭。它们的物理性质和质量指标见表1－7－39～1－7－42。

表 1-7-39　　对羟基苯甲酸酯类物理性质

		甲酯	乙酯	丙酯	正丁酯	苄酯
实验式		$C_8H_8O_3$	$C_9H_{10}O_3$	$C_{10}H_{12}O_3$	$C_{11}H_{14}O_3$	$C_{14}H_{12}O_3$
相对分子质量		152.15	166.18	180.20	194.23	228.25
熔点t/°C		125～128	115～117	95～98	68～69	110～112
溶解度/g·(100g溶剂)$^{-1}$(25°C)						
水	10°C	0.13	0.06	0.018	0.012	0.006
	25°C	0.25	0.11	0.04	0.02	
	50°C	0.75	0.30	0.12	0.065	

续表

		甲酯	乙酯	丙酯	正丁酯	苄酯
水	80°C	3.2	0.86	0.45	0.15	0.05
	100°C	6.6	1.7	0.70	0.23	
甲醇		58	81	100	220	79
乙醇 无水		48	70	100	208	72
	$\phi=50\%$	18.2		8.8	15	
	$\phi=10\%$	0.5		0.1		
丙二醇	$\phi=100\%$	35	25	40	95	13
	$\phi=50\%$	2.7		0.9		
	$\phi=25\%$	22.0	25.0	26.0	110.0	
	$\phi=10\%$	0.3		0.06		
甘油		3.4	0.5	1.0	1.0	1.5
异丙醇		60		88	>200	
白矿油		0.02	0.025	0.033	0.1	
植物油		2.5	1.0	1.4	5	4.5
肉豆蔻酸异丙酯		4.3		10	15	
丙酮		64	84	105	240	102
苯		0.7	1.6	3	30	2.6
四氯化碳		0.1	0.9	0.8	1.0	0.08
乙醚		23	40	50	150	42
羊毛脂(70°C)		8	30	80	>100	60
乙酸乙酯		32		55	110	
月桂基硫酸酯三乙醇胺盐		15	7	11	11	12
吐温-80		50	50	50	50	50

表 1-7-40　　对羟基苯甲酸酯的质量指标

指标名称	FAO/WHO,1977	国内企业标准
含量w/%≥	99.9	99
熔点t/°C	—	甲酯：125～128，乙酯：114～118 丙酯：95～98，丁酯：67.5～69
酸度试验	阴性	pH值(w=5%水溶液)4.0～6.0
氯化物(Cl)w/%≤	—	0.035
硫酸盐灰分w/%≤	0.05	0.04
对羟基苯甲酸及水杨酸试验	阴性	水杨酸含量w≤0.1%
砷含量(As)w/%≤	3(mg/kg)	0.0001
重金属(Pb)w/%≤	10(mg/kg)	0.001
干燥失重w/%≤	0.5	—
灼烧残渣w/%≤	—	0.1

表 1-7-41　　对羟基苯甲酸酯盐类的溶解度(质量分数)

溶剂(20°C)	甲酯钠/钾盐	乙酯钠/钾盐	丙酯钠/钾盐	正丁酯钠/钾盐
水	33	50	50	50
乙醇($\phi=50\%$)	25	33	33	33
乙醇($\phi=20\%$)	44	40	50	50

对羟基苯甲酸酯在水中的溶解度随相对分子质量增加而减少。其盐类的溶解度较大，抗菌活性与相应的酯相近。

对羟基苯甲酸甲酯和丙酯会发生酸催化及碱催化水解。最稳定的pH范围4～5。在中性或稍酸性pH值条件下，其水溶液煮沸几小时，水解可忽略不计，但pH≥8时稍有水解发生。在pH8和9条件下，甲酯溶液在热压釜中加热(121°C)30min，甲酯浓度质量分数分别为94.5%和58.0%。

非离子表面活性剂对其活性影响较大，有关甲酯、乙酯、丙酯和丁酯与非离子表面活性剂相互作用的研究表明，相对分子质量高的酯类的失活程度比相对分子质量低的酯类大。由于与非离子表面活性剂作用，形成胶胞，胶胞对防腐剂有加溶作用，使水相中防腐剂的含量下降，不足以抑制细菌生长。在非离子表面活性剂存在时，对羟基苯甲酸酯类的活性是与未被束缚的防腐剂的浓度有关。已证实对羟基苯甲酸甲酯和丙酯与吐温－80的相互作用程度较高。丙酯的相互作用程度较甲酯大；在吐温－80的浓度$w=5\%$时甲酯总量22%呈游离态，而丙酯只有4.5%呈游离态。因此，在考虑防腐剂用量时，应将原来所需的浓度(100%游离态)乘以防腐剂总浓度和游离防腐剂浓度之比。实际配方应用时，需在最终产品中进行试验。在非离子表面活性剂存在下，丙二醇会增强对羟基苯甲酸酯的活性，$w=10\%$丙二醇可防止对羟基苯甲酸酯与吐温－80的作用。丙二乙醇、甘油、山梨醇和己二醇等润湿剂增加水相的渗透压和增加其抑菌作用。

对羟基苯甲酸酯有效的pH值范围4～8。pH值8以上，由于分子的离解，使其防腐能力降低。在不同pH值条件下，甲酯的未离解的百分数：pH＝8.5，50%；pH＝7，60～65%；pH＝5，约77%。有文献报道，甲基纤维素、乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮和明胶会与对羟基苯甲酸酯类作用，降低其抗菌活性。黄蓍胶和羧甲基纤维素对其影响不大。一般的使用浓度下，其他高分子聚合物对其应用的影响也不明显(表1－7－42)。

表 1-7-42　　对羟基苯甲酸酯与一些高分子聚合物的结合作用[①]

聚合物	对羟基苯甲酸酯结合的百分数/%		
	甲酯	乙酯	丙酯
海藻酸盐或酯	0.1～0.03		
阿拉伯胶和黄蓍胶	0.12～0.03	0.1	0.04
羧甲基纤维素	0.1～0.03		
甲基纤维素	0.1～0.03		
玉米糊浆	0.1～0.02	0.08	0.04
淀粉	0.15～0.03或0.20	0.1～0.25	
糊精	0.15～0.03	0.1～0.25	

续表

聚合物	对羟基苯甲酸酯结合的百分数/%		
	甲酯	乙酯	丙酯
山梨醇	0.12~0.02		
豆蛋白	0.2~0.05	0.2	0.2
酪蛋白	0.3~0.1	0.2~0.5	0.2~0.3
明胶	0.12~0.03	0.15	
动物胶	0.2~0.05		
酯的乳液	0.12~0.03		

对羟基苯甲酸酯的抗菌谱[87]

试验微生物量/~10^6CFU·ml^{-1}	MGC/μg·ml^{-1}				MIC/μg·ml^{-1}			
	甲酯	乙酯	丙酯	丁酯	甲酯	乙酯	丙酯	丁酯
金黄色葡萄球菌	1250	625	180	160	800	500	150	120
大肠杆菌	1250	1250	360	160	800	6000	300	150
肺炎杆菌	1250	625	360	160	800	600	300	150
绿脓杆菌	1250	625	625	160	1000	800	400	175
荧光假单胞菌	1250	625	625	160	1000	800	400	175
洋葱假单胞菌	1250	1250	625	320	1000	800	400	175
白色念珠菌	5000	2500	625	625	1000	800	250	125
黑曲霉菌	5000	5000	2500	1250	600	400	200	150
点青霉菌	5000	2500	1250	1250	500	250	125	100

对羟基苯甲酸苄酯的抗菌谱

试验微生物量/~10^6CFU·ml^{-1}	MGC/μg·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}
金黄色葡萄球菌	50	120
大肠杆菌	125	160
肺炎杆菌	125	160
绿脓杆菌	175	160
荧光假单胞菌	175	160
洋葱假单胞菌	175	160
白色念珠菌	100	250
黑曲霉菌	125	1000
点青霉菌	125	500

对羟基苯甲酸酯(Nipagin, Nipa Lab.Ltd)的抗菌谱[100]

试验微生物	MIC/%			
	甲酯Nipagin M	乙酯Nipagin A	丙酯Nipasol M	丁酯Nipabutyl
布郝内氏乳杆菌	0.10	0.06	0.025	0.01
溶血性链球菌	0.10	0.06	0.04	0.015
金黄色葡萄球菌	0.15	0.07	0.04	0.015
蜡样芽胞杆菌	0.075	0.025	0.025	0.015
枯草杆菌	0.10	0.10	0.025	0.015
绿脓杆菌	0.20	0.10	0.08	>0.02
萎垂杆菌	0.075	0.05	0.04	0.02
肺炎杆菌	0.10	0.05	0.025	0.015
普通变形杆菌	0.10	0.06	0.025	0.015
大肠杆菌	0.10	0.05	0.04	>0.02
伤寒杆菌	0.15	0.10	0.06	>0.02
肠炎沙门氏菌	0.15	0.05	0.04	>0.02
黑曲霉菌	0.10	0.04	0.02	0.02
黑色根霉菌	0.05	0.025	0.013	0.005
白色念珠菌	0.10	0.07	0.013	0.013
酿酒酵母菌	0.10	0.05	0.013	0.005

毒理学评价　急性经口毒性(狗): 甲酯LD_{50}3.0g/kg，乙酯LD_{50}5.0g/kg，丙酯LD_{50}6.0 g/kg，丁酯LD_{50}6.0g/kg。亚慢性毒性(兔): PHB甲酯每日500mg/kg，连续6日，无毒性;3000mg/kg剂量显示出毒性;猫和狗更敏感，PHB丙酯结果相近。慢性毒性(鼠): 每天剂量150mg/kg甲酯，18个月显示出刺激鼠生长;1500mg/kg剂量会压抑鼠生长，但无病变;甲酯和丙酯的毒性阈值3000mg/(kg·d)。致癌毒性(小鼠): 阴性。致畸变性: 小鼠和鼠每天剂量550mg/kg，连续10天，或怀孕仓鼠，每天剂量300mg/kg，连续5天，无致畸变性反应。人皮肤刺激试验: 用质量分数为5%，7%，10%，12%和15%对羟基苯甲酸酯的丙二醇溶液敷贴试验，各种酯不引起刺激的最高浓度(以质量分数计): 甲酯5%，乙酯7%，丙酯12%和丁酯5%。在治疗制剂中，质量分数约为1%浓度的会引起湿疹。甲酯和丙酯的水饱和溶液对眼睛有中等的刺激作用。对羟基苯甲酸酯易经肠、胃道完全吸收，经尿排泄出体外，不会在体内积聚。人类毒性: 甲酯和丙酯每日2g，1个月未发现有影响。

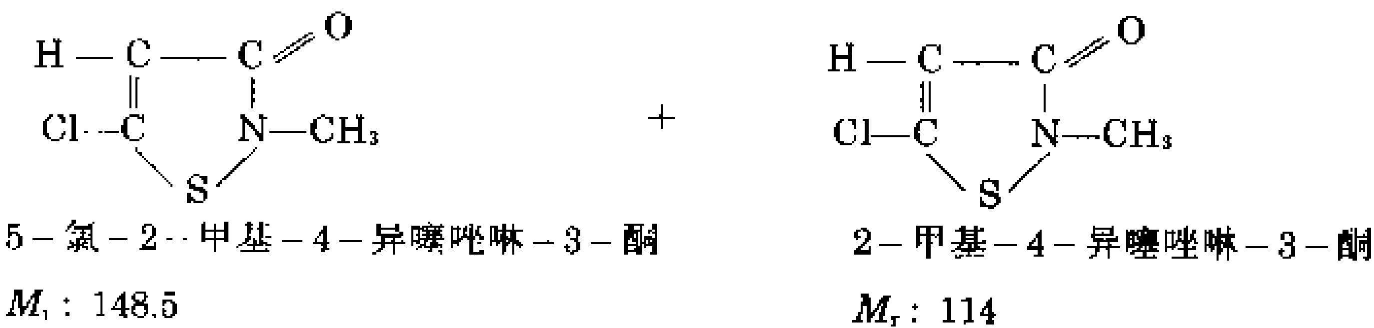
应用　EEC和GB7916—87规定最大允许浓度(以质量分数计)苄脂(酸计)0.1%，其他单酯0.4%(酸)，混合酯0.8%(酸)。最常用质量分数为0.18%甲酯和质量分数为0.02%丙酯的混合物。它也用作药物的防腐剂。它们是目前使用频度最高的防腐剂。

市售商品　Parabens (Napp Chemicals);NipaEsters: Nipagin M和A，Nipasol M，NipabutyL，Nipaheptyl,Nipabenzyl (Nipa Lab. Ltd)。国内生产厂家: 广州东湖化工厂、江苏太仓新湖化工厂、北京大兴西中化工厂、北京化工厂、上海试剂一厂、天津化学试剂一厂、天津有机合成厂。

四、其他有机化合物防腐剂

1. 凯松－CG(Mixture of 5－chloro－2－methyl－4－isothiazoline－3－one and 2－methyl－4－isothiazoline－3－one，商品名：Kathon (G)[101~102]

结构式　$C_4H_4ClNOS+C_4H_5NOS$



M_r：148.5　　　　M_r：114

物理和化学性质　市售凯松CG是淡琥珀色透明液体，气味温和。相对密度(20°/4°C) 1.19，粘度(23°C)5.0mPa·s(±0.2)，凝固点－18～21.5°C。市售Kathon CG(Rohm & Haas)质量规格(以质量分数计)：总有效成分1.50％，5－氯－2－甲基－4－异噻唑啉－3－酮1.15％，2－甲基－4－异噻唑啉－3－酮0.35％；惰性成分：镁盐(氯化镁，硝酸镁)23.0％，水75.5％，pH值3.5～5.0。它易溶于水，低碳醇和乙二醇。最佳使用pH值4～8，pH>8，稳定性下降。室温下贮存1年，50°C储存半年，活性下降很少；高温贮存，活性下降。凯松CG可与阴离子、阳离子、非离子和各种离子型的乳化剂，蛋白质配伍。胺类、硫醇、硫化物、亚硫酸盐和漂白剂，以及高pH值均会使凯松－CG失活。

根据实验结果，Rohm & Haas公司提出了KathonCG防腐剂对化妆品配方的基本要求。希望使用者尽可能地遵守以下准则说明：pH值在微酸性中有利于稳定性；中和游离的二乙醇胺(例如用柠檬酸)；可用适当的氧化剂降低残留二氧化硫含量；避免高温，在乳化过程中，宜在不超过50°C的温度下，加入凯松－CG防腐剂；硬脂酸会和镁离子反应，并沉淀为不溶解的皂类(硬脂酸盐)；尽可能使用硬水(比纯水更好)；以氯化镁增稠优于氯化钠；尽量少用某些颜料(如群青色)和氧化铁；一些充填剂，如滑石粉、二氧化钛和高岭土会吸收凯松－CG或使凯松－CG降解。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^5CFU·ml^{-1}	MGC/μg·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}
金黄色葡萄球菌	500～1000	150
大肠杆菌	1500	300
肺炎杆菌	1000	200
异型变形杆菌	1000	200
绿脓杆菌	1500～2000	300
荧光假单孢菌	1500	150
洋葱假单孢菌	1500	300
白色念珠菌	125	300
黑曲霉菌		200～600

Kathon CG的最低抑菌浓度(Rohm & Haas)[102]

试验微生物	ATCC,No.	MIC/mg·kg⁻¹	
		Kathon CG商品	活性物
革兰氏阳性细菌			
蜡杆菌	RandHNo.I5	150	2.25
枯草芽孢杆菌	RandHNo.B_2	150	2.25
产气短杆菌	6871	150	2.25
藤黄八叠球菌	9341	300	4.5
金黄色葡萄球菌	6538	150	2.25
白色表皮葡萄球菌	155	150	2.25
酿脓链球菌	624	600	9
革兰氏阴性细菌			
小粒无色菌	4335	150	2.25
产碱杆菌	8750	150	2.25
产气大肠杆菌	3906	300	4.5
大肠杆菌	11229	300	4.5
变形杆菌	8427	300	4.5
绿脓杆菌	15442	300	4.5
洋葱假单孢菌	GBL*165	50	0.75
荧光假单孢菌	13525	150	2.25
伤寒杆菌	6539	300	4.5
宋内氏杆菌	9292	150	2.25
真菌			
黑曲霉菌	9642	600	9
米曲霉菌	10196	300	4.5
白色念珠菌	11651	300	4.5
灰绿青霉菌	USDA	150	2.25
红酵母菌	9449	150	2.25
酿酒酵母菌	2601	150	2.25
须发癣菌	9533	300	4.5

毒理学评价

(1) 急性毒性试验

凯松－CG急性毒性试验见表1－7－43。

表 1-7-43　　急性毒性试验

① 急性经口毒性(雄性鼠)LD_{50}/mg·kg⁻¹	3350
② 急性皮肤毒性(兔)LD_{50}/mg·kg⁻¹	>5000
③ 一次皮肤刺激性：市售产品(活性物15000mg/kg)	重度刺激性
(兔)　w=37.3%(活性物5600mg/kg)	重度刺激性
w=18.6%(活性物2800mg/kg)	中度刺激性
w=3.7%(活性物560mg/kg)	无刺激性

续表

④ 一次眼睛刺激性 市售产品(活性物15000mg/kg)	不可逆损伤
(兔)　　w=37.3%(活性物5600mg/kg)	中度刺激性
w=18.6%(活性物2800mg/kg)	轻度刺激性
w=3.7%(活性物560mg/kg)	无刺激性
⑤ 吸入毒性(鼠): 4h气溶胶LC_{50}/mg·L^{-1}	1.4～2mg/L产品=0.2mg/L活性物
4h饱和蒸气LC_{50}/mg·L^{-1}	>4.62mg/L产品=0.65mg/L活性物

(2) 亚急性毒性试验

凯松－CG亚急性毒性试验见表1－7－44。

表 1-7-44　　亚急性毒性试验

试　　验	剂量(产品) /mg·kg^{-1}·d^{-1}	剂量(活性物) /mg·kg^{-1}·d^{-1}	反　　应
① 90d喂养(鼠)	2000	30	无死亡,无病变
② 90d喂养(狗)	1800	27	无死亡,无病变
③ 90d皮肤试验(兔)	27	0.4	无相关的病变
④ 90d饮用水,一代生殖(鼠)	1333	20	对胃稍有刺激,对生殖无显著影响,胎
	533	8	儿健康成活,无影响
⑤ 6周眼睛刺激性(8次/d,5d/周)	w=0.37%	56mg/kg	无刺激性
⑥ 13d吸入试验(鼠)(6h/d,5d/周)	22mg/m^3	0.34mg/m^3	未观察到影响
⑦ 致畸变性(鼠)	1000	15	无致畸变性
⑧ 致畸变性(兔)	887	13.3	无致畸变性

(3) 慢性毒性试验

慢性毒性试验: 致皮肤瘤试验,30个月皮肤涂敷(3次/周),剂量400mg/kg(活性物),皮肤稍有刺激,无相关病变,肿瘤频度无增加。

(4) 遗传学毒性试验

凯松－CG遗传学毒性试验见表1－7－45。

表 1-7-45　　遗传学毒性

试　　验	结　　果
细菌诱变测定(鼠伤寒沙门氏菌TA98,100,1535,1537)	阴性反应
淋巴瘤测定(小鼠)	阳性反应
体内法诱变测定(果蝇)	诱发频度没有增加
体外法细胞遗传学测定(中国仓鼠)	无有害的影响
体外法微核测定(小鼠)	无有害的影响
体内法细胞遗传学测定(小鼠/鼠)	无染色体损伤
体外法哺乳类细胞测定(鼠纤维细胞)	无转移细胞
体外法非预定DNA合成(鼠肝胆囊酶)	无诱变作用

(5) ^{14}C动力学研究结果

凯松－CG^{14}C动力学研究结果见表1－7－46。

表 1-7-46　　^{14}C动力学研究结果

试　　验	剂　　量	结　　果
经口试验(鼠)	5mg/(kg·d)，7d	3天内90%^{14}C排泄出；<2%母体化合物
静脉注射(鼠)	0.8mg/kg	4天后经尿和粪排出65%，CO_2中排出4%，在各类器官的含量次序：血液>原生质>肾>肝>睾丸 在原生质中半衰期$T_{1/2}$=187h 在睾丸中半衰期$T_{1/2}$=57h
皮肤涂抹试验	0.2～1.6mg/kg	60%^{14}C在涂抹处 ^{14}C经尿排出

(6) 人体试验研究

凯松－CG人体试验研究见表1－7　47。

表 1-7-47　　人体试验研究

试　　验	浓度/$mg·kg^{-1}$(活性物)	结　　果
① 重复损伤性敷贴试验(封闭)		
乳液	28	致敏率0/50
	56	致敏率0/70
非离子油膏/膏霜	28	致敏率0/10，无刺激
	56	致敏率2/10，中－重度刺激
	10	致敏率0/10，无刺激
	28	致敏率0/10，无刺激
阳离子乳液	56	致敏率4/50
非离子乳液	10	致敏率0/10
水	6	致敏率0/105
	25	致敏率1/18
② 刺激性滴定	6.25～800	100mg/kg无刺激，200mg/kg以上轻度刺激
③21d积累性刺激研究	1,10,15,25,50	无刺激和致敏(50mg/kg诱发)
	100,200,300	100mg/kg无刺激性，200～300mg/kg/4/12刺激性，3/12致敏作用
④ 90d洗发试验	9/d	致敏率0/248，无刺激
⑤ 人最高推荐用量试验	15(先用w=0.5%十二烷基硫酸酯钠盐洗涤皮肤)	阳性反应率0/31

Rohm & Haas公司在世界范围内研究，从13个诊所，12124各病人所得的结果，临床病人引起过敏反应的流行率为0.78%(95/12124)。

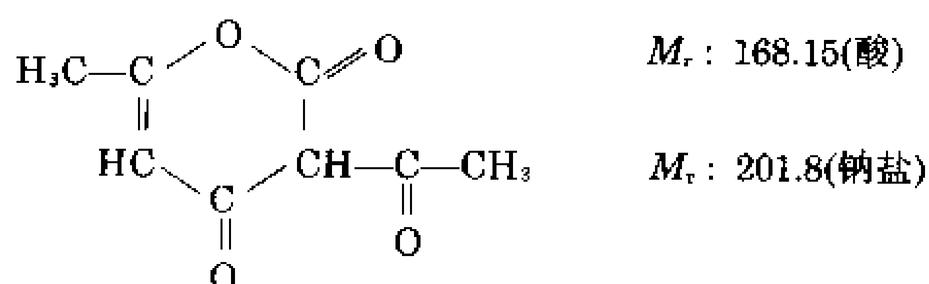
应用　EEC和GB7916—87规定最大允许用量质量分数为0.005%(活性物)。最高推荐用量质量分数为0.1%(市售产品，即含活性物百万分之十五)。一般用量质量分数为0.015～0.06%。主要用于洗发液、护发素、洗液、染发液、膏霜和乳液等，作为防腐剂。应避免用于直接接触粘膜的产品，例如：牙膏、口红、眼睛用品等。日本只允许用于用后清洗掉的

产品中。

市售商品 Kathon CG(Rohm & Haas)。国内生产厂：北京营养源研究所试验厂、上海轻工业研究所。

2. 脱氢乙酸(Dehydro acetic acid, 简称DHA，或3－Acetyl－6－methyl－2*H*－Pyran－2,4(3*H*)－dione)[87]

结构式 $C_8H_8O_4$



3－乙酰基－6－甲基－2*H*－吡喃－2,4(3*H*)－二酮

物理和化学性质 脱氢乙酸是无色至白色针状或片状结晶或白色结晶粉末。几乎无臭，稍有酸味。熔点109～110℃。溶于氢氧化钠的水溶液，难溶于水(溶解度0.17g/100g水)。溶于乙醇(1g/35ml)和苯(1g/6ml)。根据脂肪油的性质，1～2g脱氢乙酸可溶解在100g脂肪油中。无吸湿性。饱和水溶液的pH值为4，加热时可随水蒸气一起挥发。最佳使用的pH值范围5～6.5，随pH增加活性减少。其质量指标(以质量分数计)(FCC,1981)：含量(以无水物计)≥98.0%，砷(以As计)≤3mg/kg，重金属(以Pb计)≤10mg/kg，干燥失重≤10%，灼烧残渣≤0.1%，熔点109～111℃。

脱氢乙酸钠$C_8H_7NaO_4 \cdot H_2O$是白色或近白色结晶性粉末。无臭，略有特殊味道。易溶于水(1g/3ml)和丙二醇(1g/2ml)及甘油(1g/7ml)。微溶于乙醇(w＝1%)和丙酮(w＝0.2%)及橄榄油(w<0.1%)。耐光、耐热性较好。水溶液于120℃加热2h仍保持稳定。水溶液呈中性或微碱性。市售脱氢乙酸钠含水分质量分数为8.5%～10%。铁化合物存在会使其变色。

抗 菌 谱

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	MGC/μg·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}
金黄色葡萄球菌	20000	10000
枯草杆菌	10000	5000
大肠杆菌	20000	10000
绿脓杆菌	20000	>20000
白色念珠菌		200
黑曲霉菌		200
点青霉菌		200

毒理学评价 急性经口毒性(鼠)LD_{50}1.0g/kg(钠盐)。人类毒性：引起肾功能损伤，大剂量能引起呕吐、共济失调和惊厥。慢性毒性(鼠)：口服剂量质量分数为0.1%，2年后未显示其毒性，不显毒性的剂量>50mg/kg。不会引起一次皮肤刺激。人体敷贴试验：6～13mg/kg剂量，150天后未显毒性；对人皮肤无刺激和致敏作用；很快被人体吸收；血清中可测得其浓

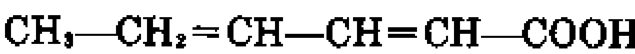
度10～15mg/100ml，它可抑制各种酶的氧化作用。它在尿中排泄相当慢。

应用　EEC和GB7916—87规定最大允许用量质量分数为0.6%(酸)，一般使用浓度质量分数为0.02%～0.2%。在美国，用作抗菌防腐剂，用于南瓜的防腐，最大剂量6.5mg/kg。在欧共体不允许用作食物防腐剂。

市售商品　Dragocid Forte 2102745(Dragoco)。国内生产厂：江苏常熟市城郊防霉剂厂。

3. 山梨酸(Sorbic acid,或2,4－Hexadienoic acid)[108]

结构式　$C_6H_8O_2$



$CH_3—CH_2=CH—CH=CH—COOH$

2,4－己二烯酸　　　M_r：112.12

物理和化学性质　无色针状结晶或白色结晶性粉末。无味，略有特殊气味。熔点134.5°C。空气中长期放置则氧化变色。耐光、耐热性好。其溶解度(以质量分数计)：水0.25%(30°C)，3.8%(100°C)；丙二醇5.5%(20°C)；无水乙醇0.29%；冰醋酸11.5%；甘油0.31%；异丙醇8.4%；油类0.5～1.0%；乙醚(1g/20ml)。在花生油和豆油与水之间的分配系数3.00。它与对羟基苯甲酸酯不同，非离子表面活性剂对它的活性影响较小。山梨酸是带2个双键的有机酸，对氧化作用较敏感，氧化后引起颜色的变化。为了防止氧化变色一般添加质量分数为0.1%～0.3%柠檬酸或柠檬酸盐，使金属离子络合；添加100～200mg/kgBHT、200 mg/kg棓酸丙酯、100mg/kg α－生育酚或1000mg/kg EDTA更为有效。山梨酸是弱的有机酸，它的最佳使用pH值范围低于6.5，只有未离解的酸才具有抗菌活性。在不同pH值的一些有机酸防腐剂的未离解百分数见表1－7－48。山梨酸的质量指标见表1－7－49。

表 1-7-48　　不同pH值一些有机酸防腐剂的未离解部分的含量

防腐剂	电离常数K_a	pk值	未离解的有机酸含量w/%								
			pH值								
			3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0
水杨酸	1.07×10^{-3}	2.97	48	23	9	3	1	0.3	0.1	0.03	0.01
甲　酸	1.77×10^{-4}	3.75	85	64	36	15	5	1.8	0.6	0.2	0.06
苯甲酸	6.46×10^{-5}	4.18	94	83	61	33	13	5	1.5	0.5	0.15
山梨酸	1.73×10^{-5}	4.76	98	95	85	65	37	15	5.5	1.8	0.6
脱氢乙酸	5.30×10^{-6}	5.27	100	98	95	86	65	37	15.9	5.6	1.9

表 1-7-49　　山梨酸的质量指标

指　　标	GB1905—80	FAO/WHO(1977)	FCC(1981)
含量(以无水物计)w/%	>98.5	>99.0	99.0～101.0
熔点/°C	132～135	－	132～135
硫酸盐(以SO_4计)w/% <	0.1	—	—
灼烧残渣w/%	<0.1	硫酸盐灰分<0.2	<0.2
重金属(以Pb计)w/%	<0.001	<10(mg/kg)	<10(mg/kg)
砷(以As计)w/%	<0.0002	<3(mg/kg)	<3(mg/kg)
水分w/% <	—	0.5	0.5
醛类(以甲醛计)w/% <	—	0.1	—

山梨酸钾是白色至浅黄色鳞片状结晶、结晶性粉末或粒状。无臭或微臭。长期存放于空气中易吸潮并氧化分解而变色。相对密度(25°/20°C)1.363。熔点270°C(分解)。易溶于水(67.6g/100ml, 20°C), w=5%食盐水(47.5g/100ml, 室温), w=25%砂糖水(51g/100ml, 室温)。溶于丙二醇(5.8g/100ml), 乙醇(0.3g/100ml)。w=1%水溶液的pH值7~8。

山梨酸钙是白色细粉。热稳定性好。105°C加热90min颜色无任何变化。溶于水，几乎不溶于乙醇。

pH值6.0，系列稀释试验测定的抗菌谱[87]

试验微生物量/~10^4CFU·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}, pH=6
金黄色葡萄球菌	50~100
产芽胞梭状芽胞杆菌	100~500
大肠杆菌	50~100
肺炎杆菌	50~100
绿脓杆菌	100~300
荧光假单胞菌	100~300
洋葱假单胞菌	50~100
白色念珠菌	25~50
酿酒酵母菌	200~500
黑曲霉菌	200~500
点青霉菌	200~500

各种pH值的抗菌谱[108]

试验微生物		pH值	MIC/mg·kg^{-1}
细菌	假单胞菌属	6.0	1000
	细球菌属	5.5~6.4	500~1500
	乳酸杆菌属	4.3~6.0	2000~7000
	大肠杆菌	5.2~5.6	500~1000
	蒌蚕杆菌	6.4	500
	沙门氏菌属	5.0~5.3	500~10000
酵母菌	酵母菌属	3.2~5.7	300~1000
	红色串状酵母菌	4.0~5.0	1000~2000
	解脂串状酵母菌属	5.0	1000~2000
	克鲁斯氏念珠菌	3.4	1000
	解脂念珠菌	5.0	1000
霉菌	酒曲霉菌属	3.6	1200
	白霉菌属	3.0	100~1000
	须发癣菌		1000
	青霉菌属	3.5~5.7	200~1000
	灰绿青霉菌	3.0	1000~2500

续表

试验微生物		pH值	MIC/mg·kg⁻¹
霉菌	曲霉菌属	3.3~5.7	200~1000
	黄曲菌		1000
	黑曲菌	2.5~4.0	1000~5000
	镰刀菌属	3.0	1000
	分支芽胞菌属	5.0~7.0	1000~3000

山梨酸对酵母菌和霉菌的活性较高，对细菌的活性较低。它的杀菌机理是抑制细菌的酶系统，例如烯醇化酶、乳酸脱氢酶和其它脱氢酶、过氧化氢酶。山梨酸需要透过细胞膜才可抑制酶系统，未离解的山梨酸分子才能起作用。

毒理学评价　急性经口毒性(鼠)：LD_{50}(酸)7.36g/kg;LD_{50}(钠盐)5.94g/kg。慢性毒性：以质量分数为5%山梨酸喂养动物，一生无不良反应。质量分数为10%喂养2年，体重下降，甲状腺、肝和肾增大。致癌性试验阴性。

应用　EEC和GB7916－87规定最大允许用量质量分数为0.6%(酸计)。主要用作膏霜和乳液的真菌防腐剂，药用口腔用品、食品和酒的防腐剂。

市售商品　Preser vastat(Tri－k);Sorbista(Pfizer)。国内生产厂：上海试剂一厂、广西南宁第二化工厂、上海第十七制药厂。

4. 氯乙酰胺(Chloroacetamide)

结构式　C_2H_4ClNO



M_r：93.51

物理和化学性质　白色结晶粉末，无气味。熔点119~120°C，沸点约225°C(分解)。能溶于10份水，10份无水乙醇，极微溶于醚。稳定性好。最佳使用pH范围4~8。可与阴离子、阳离子和非离子表面活性剂配伍，与强酸和强碱(皂化)不配伍。

抗　菌　谱

试验微生物量/~10^6CFU·ml⁻¹	MGC/μg·ml⁻¹	MIC/μg·ml⁻¹
金黄色葡萄球菌	5000	2000
大肠杆菌	3000	3000
肺炎杆菌	3000	3000
绿脓杆菌	5000	2500
白色念珠菌	2500	500
黑曲霉菌	5000	500
点青霉菌	2500	500

氯乙酰胺的抗菌活性在一些洗涤剂存在下会增加(如十二烷基硫酸酯钠盐)。

毒理学评价　急性经口毒性：LD_{50}(小鼠)150mg/kg，LD_{50}(鼠)138mg/kg。亚急性经口毒性(鼠)：每天12.5mg和50mg/kg剂量，13周无外表反应，但睾丸萎缩。亚慢性皮肤毒

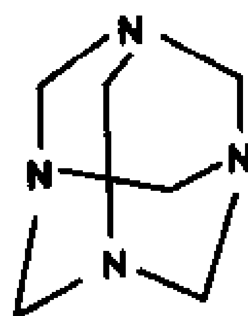
性(兔): 30次每天50mg/kg剂量，无病变反应，未发现睾丸萎缩。一次皮肤刺激性: 质量分数为10%浓度以下，无刺激作用(兔)。人体皮肤试验: 质量分数为0.1%水溶液，200个试验者，24、48和72h，无刺激性。兔眼睛刺激性: 质量分数为5%溶液无刺激性。豚鼠致敏作用: 质量分数为1%水溶液，涂抹9次无反应;Buehler试验，质量分数为0.3%溶液，每周3次，三周无致敏作用。突变性试验: Ames试验，1000μg/琼脂板，阴性。致癌作用: 微核试验2次50mg/kg剂量，染色体畸变和微核数没有增加。

应用: EEC和GB7916—87规定最大允许用量质量分数为0.3%，要求在标签上标明"含有氯乙酰胺"。主要用作香波、沐浴液的防腐剂。也用作工业乳液、切削油、塑料板坯和油漆防腐剂。国外商品CA24含质量分数为70%氯乙酰胺+质量分数为30%苯甲酸钠。

市售商品　CA24(Hoechst A.G.;Werk Gersthofen; Biochema Schwaben)。国内生产厂: 河南开封药厂、北京化工厂、天津市化学试剂一厂、上海试剂一厂、上海金山县亭新化工厂。

5. 乌洛托品(Methenamine (INN)或hexamethylenetatramine,或Urotropin)

结构式　$C_6H_{12}N_4$



M_r: 140.19

六亚甲基四胺

物理和化学性质　乌洛托品为白色结晶或粒状或粉末状。有吸湿性，低温挥发。熔点285~295°C(升华)，相对密度(25°/4°C)1.27。溶解度: 水(1g/1.5ml)，乙醇(1g/12.5ml)，乙醚(1g/320ml)，氯仿(1g/10ml)。最佳使用pH值8.4(0.2mol/L水溶液)。在酸性pH时，分解出甲醛。可于阴离子、阳离子、非离子表面活性剂和蛋白质配伍。

抗菌谱　在酸性条件下，水解生成甲醛，它本身没有特征的抗菌谱，其抗菌谱与甲醛相同。

毒理学评价　急性皮下毒性(鼠)LD_{50}200mg/kg，亚慢性毒性(鼠): 剂量0.4g/天，90天无中毒表现，只是试验动物的皮变黄。慢性毒性: 只加$w=1\%$于饮用水，60周后小鼠和鼠无中毒症状。每日允许吸入量ADI: 0~0.15mg/kg·d. 致癌作用: 经口服无致癌作用，重复注射会引起肉瘤。

应用　EEC最大允许使用浓度质量分数为0.15%，GB7916—87质量分数为0.2%(甲醛)游离值，当浓度质量分数大于0.05%游离甲醛时，标签上应标明。化妆品中现已较少应用。工业上用作兽皮防腐剂，酚醛树脂的加硬剂和钢的缓蚀剂。

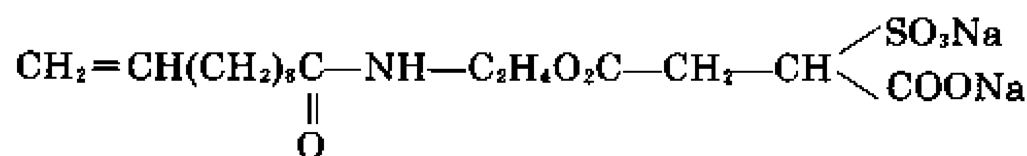
市售商品　Aminoform(Merck);Formin(Eastman)。国内生产厂: 北京化工厂、北京化工三厂、天津有机合成厂、辽宁前进化工厂、吉林石井沟联合化工厂、上海溶剂厂、甘萧兰州化学工业公司等。

6. 十一烯酸及其衍生物(Undecylenic acid and its derivatives)

结构式　$C_{11}H_{20}O_2$



十一烯酸



十一碳烯酰基单乙醇酰胺磺基琥珀酸酯二钠盐

物理和化学性质　无色至淡黄色油状液体或无色至乳白色结晶固体。熔点24.5°C。沸点275°C(分解)，165°C(2000Pa)。相对密度(24°/4°C)0.9072。折光指数(25°C)1.4486。几乎不溶于水。能与醇、醚和氯仿混溶。最佳使用的pH值4.5～6.0。钙盐在pH＞6.0时比酸更易失活。可与硼酸和水杨酸配伍。

十一碳烯酰基单乙醇酰胺磺基琥珀酸酯二钠盐是阴离子表面活性剂。它的性质和应用见第三章第二节部分。

抗菌谱　十一烯酸是有效的抗各类致病真菌的抗菌剂。它可单独使用或与其他抗真菌的抗菌剂结合(如硼酸、水杨酸、水杨酸甲酯)，制成质量分数为2％～15％的乳液、油膏或粉剂，处理脚、头和腹股沟的癣，外阴阴道炎及相关症状。当与锌盐和其他脂肪酸复配时，会增加其抗菌活性。在酸性条件下，抗菌活性最高。

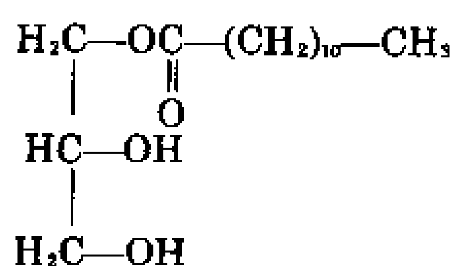
毒理学评价　急性经口毒性(鼠)LD_{50}2.5g/kg。一次皮肤刺激性：应用于粘膜，浓度超过1％有刺激作用。

应用　EEC和GB7916—87规定最高允许用量质量分数为0.2％。十一碳烯酰基单乙醇酰胺磺基琥珀酸酯二钠盐用作去香波的去头屑剂用量质量分数为1.0％。在pH5.0～6.5范围稳定。在药物中用作防真菌剂，其用量质量分数为2％～15％。

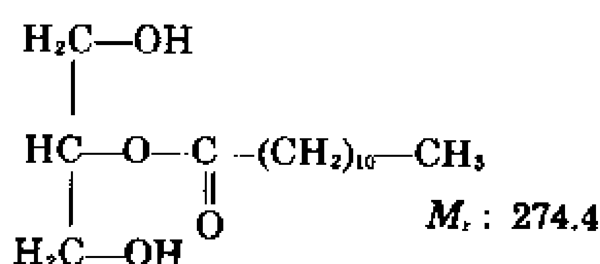
市售商品　Renselin(Rsedel de Haen)。国内生产厂：上海香料厂、广州第三制药厂、广西柳州制药厂、上海市轻工业研究所SL－900。

7. 月桂酸单甘油酯[Lauricidin,或Glycerl monolaurate (α和β型)]

结构式　$C_{15}H_{30}O_4$



α－型



β－型

M_r: 274.4

物理和化学性质　月桂酸单甘油酯为白色蜡状粉末或类浆状的固体。熔点56°C。皂化值200～206。略有特征气味。它存在着两种异构体α型和β型。两者的相对含量取决于温度和存放时间。高温蒸馏的月桂酸单甘油酯(以质量分数计：单甘酯＞90％，C_{10}＜2％，C_{12}＜90％，C_{18}＜8％)α型质量分数为80％～85％；存放一段时间后，α型变得更稳定，质量分数达90％～95％。两者生物活性相同。单甘酯的主要特性是形成易溶的亚稳相，这对其有含水体系中的应用很重要。溶解度(g/100ml溶剂)：水＜0.01，甲醇250，乙醇(无水)80，异丙醇60，丙二醇4.5，甘油0.2，白矿油0.2。

抗 菌 谱

试验微生物量/~10^6CFU·ml^{-1}	MGC/μg·ml^{-1}	MIC/μg·ml^{-1}	
金黄色葡萄球菌	17~250	78	156
枯草杆菌	17		
大肠埃希伯氏菌	无作用	5000	5000
肺炎杆菌		>10000	>10000
奇异变形杆菌		>10000	>10000
绿脓杆菌	无作用	5000	5000
白色念珠菌	500	78	312
Utilis氏念珠菌	69		
啤酒酵母菌	137~250		
黑曲霉菌	137		250
点青霉菌			39
Audouini氏小孢子菌	12.5		
须发癣菌	6.25		

月桂酸单甘油酯抗革兰氏阳性细菌的活性强;对革兰氏阴性细菌无作用，但在EDTA和乳酸等存在时仍有效。月桂酸单甘油酯一般与其他添加剂一起使用(如丁基羟基苯甲醚、EDTA、对羟基苯甲酸酯等)。它也有抗酵母菌和霉菌的活性，对覆盖脂质的病毒，如疱疹Ⅰ和Ⅱ的活性也较高。较常与对羟基苯甲酸酯一起使用，扩充其抗菌谱。

一些脂肪酸酯类与通用防腐剂抗菌活性的比较见表1－7－50。

表 1-7-50 脂肪酸酯类与通用防腐剂抗菌活性的比较

添加剂	MIC/μg·ml^{-1}					
	黑曲霉菌	Utilis氏念珠菌	啤酒酵母菌	枯草杆菌	蜡样芽胞杆菌	金黄色葡萄球菌
癸酸单甘油酯	123	123	123	123	123	123
月桂酸单甘油酯	137	69	137	17	17	17
对羟基苯甲酸丁酯	200	200	200	400	200	200
蔗糖双辛酸酯	—	—	—	74	74	148
月桂醇硫酸酯钠盐	100	400	100	100	100	50
山梨酸	1000	1000	1000	4000	4000	4000
脱氢乙酸	100	200	200	—	—	—

毒理学评价 急性经口毒性: LD_{50}(鼠)50g/kg，无毒;LD_{50}(小鼠)25g/kg。亚慢性毒性(鼠): 剂量质量分数为25％喂食10周，无组织学反常。一次皮肤刺激试验: 敷贴试验(兔)，0.5ml质量分数为20％的乳液，中度刺激作用;兔眼睛刺激性，0.1ml质量分数为20％溶液6只兔中只有1只呈阳性反应，属不会刺激眼睛;豚鼠致敏试验: 致敏率9％~28％，属轻度致敏剂(Ⅱ级)。

应用 使用浓度质量分数为0.5％。用于除臭剂、肥皂、粉类、药用香波、手和脚护理品，以及作为防腐剂和无毒表面活性剂。也用作食品级抗菌剂，属GRAS(FDA，

21CFR GRAS 182.4505)，消泡剂和润湿剂。也可用作药品的基体。

市售商品　Lauricidin (Med－Chem Labs); Kessco 675,x－675 (Armak);Aldo MLD (Glyco);Glyzerinmono Laurat60(Goldschmidt)。

五、新的防腐剂和复配物

1. 羟甲基甘氨酸钠(Sodium－Hydroxymethylglycinate)

结构式　$C_3H_6NO_3Na$



$HO—CH_2—NH—CH_2COONa$　　M_r: 127.10

物理和化学性质　市售的羟甲基甘氨酸钠(Suttocide A, Sutton Lab.,Inc)是w＝50％水溶液，透明碱性溶液，有轻微特征气味。含氮w＝5.5％～6.1％，相对密度约1.28～1.30，总固体w＝49.0％～52.0％，pH值(10.0％)12.0。溶解度(在100g溶剂中)：水60g，丙二醇20g，甘油10g，甲醇15g，乙醇＜0.1g，白矿油＜0.1g。

抗菌谱　Suttocide A是广谱的防腐剂，能有效地抗革兰氏阳性和阴性细菌、酵母菌和霉菌。特别是能在pH8～12范围内保持良好的活性。

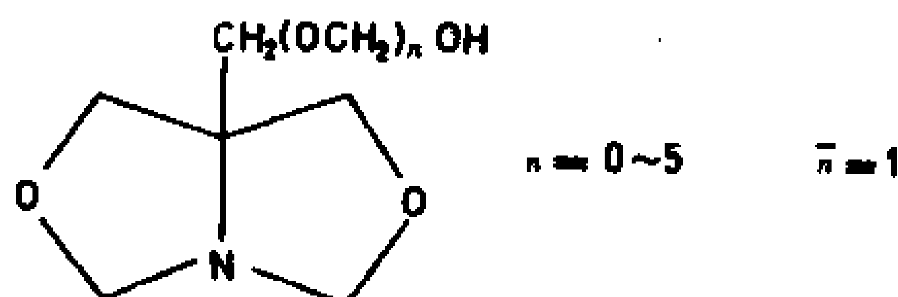
毒理学评价　急性经口毒性(小鼠)LD_{50}1070～1410mg/kg。急性皮肤毒性(兔)LD_{50}＞2,000mg/kg。一次皮肤刺激(兔)：Suttocide A虽具强碱性，但不被认为会产生一次皮肤刺激。一次皮肤刺激(豚鼠)：无刺激作用。反复暴露皮肤刺激试验：无刺激作用。眼睛刺激性(小鼠)：5％溶液试验，随后用水冲洗，无刺激作用；足量则有轻微刺激作用。亚急性经口毒性(小鼠)：90天试验，剂量160mg/kg·d，无积累毒性潜在。致突变性试验：阴性。致敏试验：质量分数为5％时不是接触敏化剂，质量分数为50％浓度时产生红斑。

应用　1992年在美国FDA防腐剂使用频度表出现的新的化妆品防腐剂。一般使用浓度质量分数为0.03％～0.3％。它是极少数可在高pH值下仍保持活性的防腐剂，可与硫代乙酸盐和其他碱性产品中应用。主要用于香波和护发素。

市售商品　Suttocide A (Sutton Lab., Inc)。

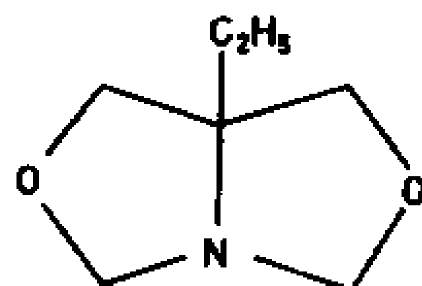
2. 聚甲氧基双环噁唑烷(Polymethoxy bicyclic oxazolidine,商品名Nuosept C)[104]

结构式　$C_7H_{13}NO_4$



Nuosept C　化学名和组分(以质量分数计)：

5－羟甲氧基甲基－1－杂氮－3,7－二氧双环(3.3.0)辛烷	24.5％
5－羟甲基－1－杂氮－3,7－二氧双环〔3.3.0〕辛烷	17.7％
5－羟聚[亚甲氧基(74％C_2,21％C_3,4％C_4,1％C_5)]－甲基－1－杂氮－二氧双环〔3.3.0〕辛烷	7.8％
水	50％



M_r: 143.08

Oxaban – E (Angus chemical)

1 – 杂氮 – 3,7 – 二氧 – 5 – 乙基双环〔3.3.0〕辛烷

物理和化学性质　市售的Naosept C是透明液体，略有特征气味。颜色(AHPA)<50。pH值6.0～7.5。固体含量质量分数≥50％。粘度(25°C)3.5～4mm^2/s。折光指数(25°C)1.402～1.412。相对密度(25°/25°C)1.133～1.155。闪点60°C。凝固点 −25°C。溶解度(24.4°C，在100g溶剂中)：可与水、乙醇、异丙醇、乙二醇、丙二醇和甘油任意比例混溶；己环中溶解度0.20g，白矿油0.18g，肉豆蔻酸异丙酯3.01g，芝麻油2.10g，霍霍巴油1.17g。Nuosept C是非离子型防腐剂，可与大多数化妆品原料配伍，对热和紫外线作用稳定。它不含卤素，对金属容器腐蚀性小。它在较广pH值范围有效。其液态防腐剂，可在较低温度加入产品中(50°C以下)。聚甲氧基双环噁唑烷与其他常用防腐剂比较的抗菌谱见表1 – 7 – 51。

表 1-7-51　　与其他常用防腐剂比较的抗菌谱[104]

试验微生物量/ ～10⁶CFU·ml⁻¹		ATCC号①	MIC/mg·kg⁻¹					
			Nuosept C	氯烯氮金刚烷(94％)② (Quaternivm – 15)	咪唑烷基脲(100％)	1,3 – 二羟甲基5,5 – 二甲基已内酰脲(55％)	凯松 – CG (1.5％)	对羟基苯甲酸甲酯和丙酯(3∶1) (100％)
革兰氏阴性细菌	绿脓杆菌	10145	150	150	150	450	250	2500
	洋葱假单胞菌	17765	150	150	150	350	200	600
	大肠埃希氏杆菌	8739	200	150	250	500	200	2300
	臭鼻克雷白氏杆菌	11296	100	100	100	100	100	600
	变形杆菌	9920	200	100	200	250	250	600
革兰氏阳性细菌	棒状杆菌	6462	100	50	150	150	150	600
	枯草杆菌	6633	150	100	150	400	200	2000
	金黄色葡萄球菌	6538	150	100	150	300	150	2000
酵母菌	白色念珠菌	2091	1800	1900	4100	5200	100	300
	啤酒酵母菌	2601	300	200	300	500	200	250
霉菌	黑曲霉菌	6275	500	500	900	1700	100	500
	米曲霉菌	10196	500	400	1000	1500	100	500

注：① ATTC: American Type Culture Collection
　　② 防腐剂浓度(或纯度)均指质量分数

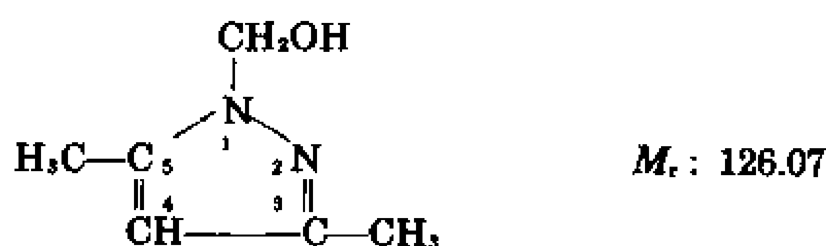
毒理学评价　Nuosept C毒理学性质已被hüls公司通过实验室动物试验和人体试验进行详细研究。确认在使用浓度范围内是无毒安全(w=0.2％～0.5％)。并已在食品防腐剂方面应用近20年。(Oxaban – E)已被列入C&T化妆品防腐剂大全中[86]。

应用　建议使用质量分数为0.05%～0.2%(Oxaban－E)和0.2%～0.5%(Nuasept C)。可用于乳液、膏霜、香波和护发素等各类产品。

市售商品　Oxaban E (Angus Chemical)，Nuosept C (hüls)。

3. 二甲基羟甲基吡唑(Dimethylhydroxy－methylpyrazole或1－Hydromethyl－3,5－dimethylpyrazole)

结构式　$C_6H_{10}N_2O$



1－羟甲基－3,5－二甲基吡唑

物理和化学性质　溶于水(w=4%，25°C)，最佳使用pH范围3～11.5。可于阴离子、阳离子、非离子表面活性剂、蛋白质类原料配伍使用。100°C以下稳定。

抗菌谱　对细菌、酵母菌和霉菌均有效，它是一种广谱的防腐剂。

毒理学评价　经口毒性(鼠)LD_{50}2600mg/kg。不会引起一次皮肤刺激。无致畸变性和致突变性。

应用　已在巴西注册，可使用于化妆品。美国和欧共体也已注册，正在审理中。使用浓度质量分数为0.01%～0.1%。

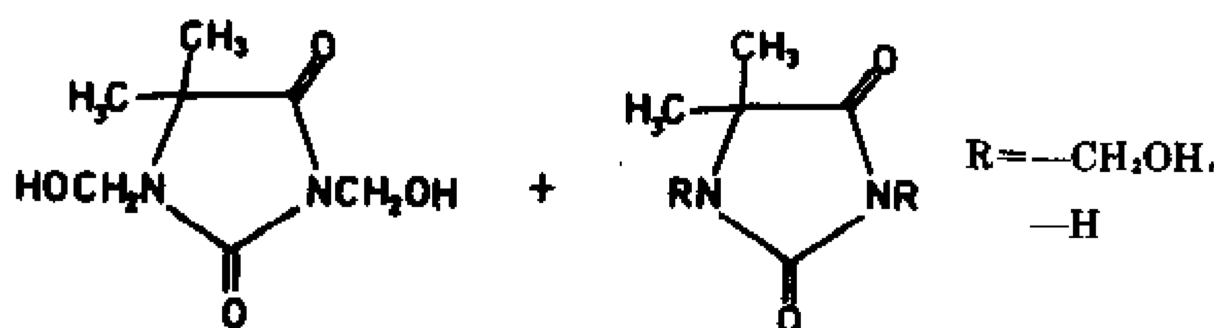
市售商品　Busan 1504 (Buckman Lab.)。

4. 防腐剂复配物

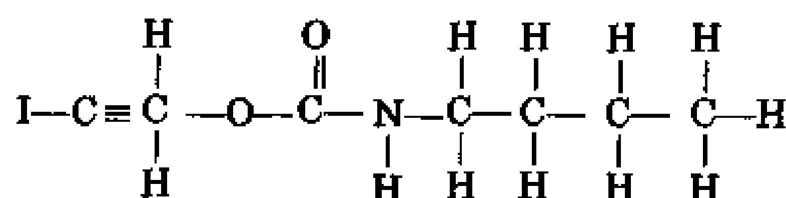
近年来，出现了一些防腐剂的复配物。复配物的作用是扩展防腐剂的抗菌谱；利用协同效应增加其抗菌活性；增加某些防腐剂溶解度，改变其与各种表面活性剂和蛋白质的相容性。复配物能构成更有效、经济的防腐剂体系。目前，国外市场已有十几种已注册的专利产品。

(1) Glydant plus (Mixture of 1,3－bislhydroxymethyl)－5,5－dimetRylhydantoin, Hydromethyl－5,5－dimethylhydantoin and 3－Iodo－2－propynyl butyl carbamate)[104]

结构式和组成



1,3－双(羟甲基)－5,5－二甲基乙内酰脲＋羟甲基－5,5－二甲基乙内酰脲



3－碘－2－丙炔基丁基氨基甲酸酯

物理和化学性质　Glydant plus是细白色可自由流动的粉末。熔点92°C。粒度为

100%可通过20目筛的粉末。Glydant plus的典型组分(以质量分数计): 总甲醛27.5%，游离甲醛0.05%，2－碘－2－丙炔基丁基氨基甲酸酯5%，水0.5%。Glydant plus易溶于$w=10\%$左右的表面活性剂溶液中(一般香波中表面活性剂的浓度);它也能溶于乳液，膏霜和护发素中，最好在冷却后加入。一般用量质量分数为0.03%～0.20%。在密封容器中，可在50～60℃，pH7.5～8.5添加于表面活性剂中作为防腐剂。Glydant plus可与阳离子、阴离子和非离子表面活性剂配伍。它在较宽pH值范围3～9内，80℃以下稳定。它溶于乙醇和乙二醇。

抗　菌　谱[105]

试验微生物量/～10^6CFU·ml^{-1}	ATCC号	MIC/mg·kg^{-1}
大肠杆菌	8739	325
金黄色葡萄球菌	6538	325
表皮葡萄球菌	17917	325
蒌垂杆菌	13315	163
绿脓杆菌	9027	350
枯草杆菌	15841	325
泄殖肠杆菌	13048	325
白色念珠菌	10231	40
啤酒酵母菌	560	10
黑曲霉菌	16404	10
须疮发癣菌	9533	10

毒理学评价　急性经口毒性(鼠): LD_{50}2,050mg/kg。急性皮肤毒性(兔): ＞8000mg/kg，无毒。眼睛刺激性(兔): $w=0.5\%$活性物溶液，无刺激性。皮肤刺激性(兔): $w=0.5\%$活性物溶液，无刺激性。致敏作用(豚鼠): $w=2\%$活性物溶液，无光毒性和光致敏作用。人体致敏作用: 0.5%和1%活性物浓度对人体无致敏作用。致敏性、亚硝胺、致畸变性、致突变性和遗传毒性均为阴性。

应用　Glydant plus已在欧共体注册。国外已较广泛使用。它属乙内酰胺类化合物，我国GB7916—87标准中只列入MDM乙内酰脲。一般使用浓度质量分数为0.04%～0.25%。适用于乳液、膏霜、香波、婴儿用品、粉剂、眼用化妆品和防晒用化妆品等各类化妆品。从功效和成本的综合效益评估，Glydant plus优于其他常用的化妆品防腐剂。

市售商品　Glydant plus (LoNZa Inc.)。

(2) Germaben Ⅱ和Germaben Ⅱ－E

Germaben Ⅱ和Germaben Ⅱ－E的组成和物理化学性质见表1－7－52、表1－7－53。

表 1-7-52　　Germaben Ⅱ和Germaben Ⅱ－E组成

组成w/%	Germaben Ⅱ	Germaben Ⅱ－E
N－(羟甲基)－N－(1,3－羟甲基－2,5－二氧－4－咪唑啉基－N－(羟甲基)脲(Germal Ⅱ)	30	20
对羟基苯甲酸甲酯	11	10
对羟基苯甲酸丙酯	3	10
丙二醇	56	60

表 1-7-53 物理和化学性质

物理性质	Germaben Ⅱ	Germaben Ⅱ－E
外观	透明粘性液体	透明粘性液体
颜色(APHA)	<100(灰白至浅黄)	灰白至浅黄
气味	轻微特征气味	轻微特征气味
含氮量w/%	5.8～6.4	3.8～4.4
相对密度(室温)	1.1731～1.1839	1.1353～1.1438
总固体量w/%	42.5～45.5	38.5～41.5
灼烧残渣w/%	<0.50	<0.50

Germaben Ⅱ和Ⅱ－E易以$w=1.0\%$的浓度溶于水溶液及油水乳液。两者组成相近，Germaben Ⅱ－E更适用于对酵母菌和霉菌敏感的产物。可与各类表面活性剂、芦荟提取物、各类植物提取物、蛋白质和可溶性胶原配伍。

抗菌谱 Germaben Ⅱ和Ⅱ－E具有广谱活性。兼有其组成中各种防腐剂的抗菌谱，并具有协同活性。对革兰氏阳性和阴性细菌、酵母菌和霉菌均有效。

毒理学评价 急性经口毒性(小鼠)$LD_{50}>2000mg/kg$。急性皮肤毒性(兔)$LD_{50}>2000$ mg/kg。一次皮肤刺激性(兔)：中度刺激皮肤(但$w=1.0\%$水溶液并不刺激皮肤)。眼睛刺激性(兔)：足量则严重刺激眼睛，但$w=1.0\%$水溶液并不刺激眼睛。它的毒性与其各组分的预期平均值相一致。

应用 推荐用量质量分数为0.25%～1.0%。可用于乳液、膏霜、香波和护发素等各类产品。可掺入冷、热加工的产品中，较好的方法是在加入香精前加入，充分搅均；较易掺入化妆品配方中，它解决了由于掺入固态对羟基苯甲酸酯难溶解的困难。

市售商品 GermabenⅡ和Ⅱ－E(Sutton Lab.)，Unigerm G－2 (Induchem)。GMB系列液体防腐剂(上海轻工业研究所)。

(3) Nipastat (Methyl paraben, ethyl paraben, propyl paraben and butyl paraben)

组成：由对羟基苯甲酸甲酯、乙酯、丙酯和丁酯组成的混合物。

物理和化学性质 它是无色、无味白色结晶粉末。熔点范围60～125°C。结合酸含量质量分数为84.5%～86.5%，溶解度(25°C，g/100ml)：水0.14，甲醇65，乙醇60，丙酮60，丙二醇35，己二醇40，苯3，四氯化碳0.4，乙醚35，甘油1，($w=50\%$)甘油水溶液0.4，液体石蜡<0.1，花生油7，橄榄油4.5，蓖麻油25，三乙醇胺60，司盘－80 50，十六烷基二甲基苄基氯化铵16，十二烷基硫酸酯三月桂醇胺盐($w=50\%$)25。最佳使用的pH值约为8.0以下。

毒理学评价 参看对羟基苯甲酸酯。

应用 一般用量质量分数为0.05%～0.3%。各类制品建议用量(以质量分数计)：O/W乳液0.14%～0.3%，W/O 0.12%～0.2%，非离子乳液0.2%～0.3%。含植物提取物或胶质制品0.1%～0.18%，医用口腔制品0.1%～0.18%，膏霜和油膏0.12%～0.30%，牙膏0.1%～0.3%，粉体0.25%，消毒粉体0.25%～0.5%。

市售商品 Nipastat (Nipa)。

(4) 苯氧基乙醇和对羟基苯甲酸甲酯、乙酯、丙酯及丁酯的混合物

Nipasat抗菌谱[105]

试验微生物量/～10^{6}CFU·ml^{-1}	MIC质量分数w/%
金黄色葡萄球菌	0.05
黄细球菌	0.025
溶血性链球菌	0.025
变形杆菌	0.075
大肠杆菌	0.075
产气乳酸杆菌	0.075
肠炎沙门氏菌	0.075
粘质沙雷氏菌	0.1
蜡样芽胞杆菌	0.025
绿脓杆菌	0.14
粪产碱杆菌	0.075
白色念珠菌	0.075

① Phenonip (Nipa)

物理和化学性质　它的外观是无色粘液，略带芳香气味。相对密度(20°/4°C)1.124。折光指数(20°C)1.5415。闪点130°C。溶解度(20°C，g/100ml)可与乙醇、异丙醇、丙酮、丙二醇、肉豆蔻酸异丙酯、乙酸乙酯、三乙醇胺和司盘－80混溶；水中溶解度0.5g，乙醇/水(50/50)＞95.0，花生油25.0，橄榄油35.0，白矿油＜0.1，甘油10.0，十二烷基硫酸酯三乙醇胺盐(w=40%)35.0。它与阳离子和阴离子表面活性剂配伍。在酸性、中性和弱碱性pH范围内仍保持其抗菌活性。长期贮存不挥发。在pH3～8加热不会发生降低。其水溶液高压消毒也不会丧失活性。Phenonip具有定香的性质。它不含甲醛和甲醛供体。其生物降解容易，不会污染环境。

抗　菌　谱

试验微生物量/～10^{6}CFU·ml^{-1}		MIC/g·$(100ml)^{-1}$
细菌	金黄色葡萄球菌	0.125
	溶血性链球菌	0.125
	布赫内氏乳杆菌	0.10
	枯草杆菌	0.15
	荧光假单胞菌	0.175
	绿脓杆菌	0.25
	大肠杆菌	0.125
	聚状肠杆菌	0.15
	产气克雷伯菌	0.175
	萎垂杆菌	0.20
酵母菌	白色念珠菌	0.10
	酿酒酵母菌	0.10
霉菌	点青霉菌	0.125
	黑曲霉菌	0.20

毒理学评价　急性经口毒性(鼠): LD_{50}1.74g/kg(w=100%Phenonip)。一次皮肤刺激指数: 0.2(兔, w=5%Phenonip), 4%浓度亦无刺激作用。致突变性试验: 阴性。

应用　EEC, 美国和日本已批准在化妆品中使用, 一般使用浓度质量分数为0.25%～0.75%。各类产品建议浓度(以质量分数计): 香波0.35%～0.65%, 泡沫溶剂和婴儿香波0.25%～0.5%, 蛋白质香波和液体皂0.5%～1.0%, 液体洗碟剂和织物柔顺剂0.2%～0.6%, 乳液0.4%～0.7%。

市售商品　Phenonip (Nipa), Uniphen p－23 (Induchem)。

② Undebenzofene－C (Vevy Europe)

物理和化学性质　无色或淡黄色透明液体。相对密度(25°/4°C)1.110±1%。溶于亲油体系、甘油和丙二醇。粘度(25°C)2.43±0.05mPa·s(乙醇∶UBF·C=2∶1), 浊点<－15°C。紫外可见吸收谱峰值251.5nm。与季铵盐有协同作用, 与大多数化妆品制剂配伍, 在广的pH值范围有效, 稳定性好, 非离子表面活性剂会降低其活性。

抗菌谱　见Phenonip。广抗菌谱, 特别对绿脓杆菌较有效。

毒理学评价　急性毒性: 腹膜内毒性LD_{50}(小鼠)0.31ml/kg, LD_{50}(鼠)0.41ml/kg; 经口毒性LD_{50}(小鼠)0.57ml/kg, LD_{50}(鼠)0.71ml/kg。亚急性经口毒性(鼠): 0.02ml/kg·d剂量, 连续15周, 无毒性。眼睛刺激性(兔): 质量分数为2%溶液无显著刺激作用。人体皮肤刺激性试验: 质量分数为3%溶液, 无刺激作用。

应用　与Phenonip相同。

市售商品　Undebenzofene－C (Vevy Europe)

(5) 其他防腐剂复配物

其他防腐剂复配物见表1－7－54。

表 1-7-54　　其他防腐剂复配物

商品名	Emercid 1199	Euxyl K 100	Euxyl K 400	Liqua Par
CTFA名	Phenoxyethanol, chloroxylenol	Benzyl Alcohol, kathon CG	Methyl dibromoglutaronitrile, Phenoxy ethanol	Isopropyl paraben, isobutyl paraben, butyl paraben
组成	苯氧基乙醇、对氯间二甲苯酚	苄醇、凯松CG	甲基二溴戊二腈、苯氧基乙醇	对羟基苯甲酸异丙酯、异丁酯和正丁酯
化合物类型	酚衍生物	液态混合物	液态混合物	对羟基苯甲酸酯乳化混合物(w=50%)
抗菌谱	广谱	广谱	广谱	主要抗酵母菌、霉菌、革兰氏阳氏细菌
溶解性	悬浮于水中	易溶于配方产品	易溶于配方产品	稍溶于水, 溶于乙醇和丙二醇
最佳使用pH范围	宽广的pH范围	4.0～8.0	4.0～8.0	4～8
稳定性	完全稳定	避免长期暴露于40°C以上	避免长期暴露于60°C以上	在一般温度下稳定
配伍/失活	阳离子和非离子表面活性剂会使其部分失活	避免与碱、胺和亚硫酸盐直接接触	避免与碱、胺和亚硫酸盐直接接触	非离子表面活性剂会使其部分失活

续表

商品名	Emercid 1199	Euxyl K 100	Euxyl K 400	Liqua Par
使用浓度范围w/%	0.3~0.5	0.03~0.15	0.03~0.30	0.1~0.6
毒理学评价	LD_{50}(鼠)2.6g/kg(w=100%)。不刺激眼睛，一次皮肤刺激指数2.7(w=1% IPM溶液，急性皮肤毒性(兔)LD_{50}2.0g/kg (w=100%)	在使用浓度范围无毒性	在使用浓度范围无毒性	无毒性，无刺激作用
说明	可与对羟基苯甲酸酯配伍使用	EEC已批准使用	EEC已批准使用，日本在审理中	市售产品是含对羟基甲苯酸酯50%O/W乳液
生产厂家	Henkel/Emery Group	Calgon,Schülke & Mayr	Calgon,Schülke & Mayr	Van Dyk

六、多功能化合物在防腐剂体系中的应用

有些化合物本身不是防腐剂，但有一定的抑菌作用，或者能使防腐剂增效。这些化合物包括精油、中链脂肪酸和酯、螯合剂等。这类对防腐活性有贡献的化合物都属多功能化合物。

(一) 用作抗菌剂的精油和香料[106]

从植物提取的香料和精油具有特征气味，远古时代已利用香料作为防腐剂。古埃及人的"木乃伊"就是利用柏油(Cedrawood oil)作防腐剂。直至19世纪，一些开业医生携带的拐杖顶部装有填充香料的香盒，用它作为杀菌剂，在去探访传染病人时，用鼻子闻一下香盒，作为消毒。在19世纪30年代，Gattefosse总结了精油的抗菌活性，撰写了《芳香疗法》(Aromatherapie)。现今，芳香疗法在一些国家已开始流行。精油抗菌活性的化学是很复杂的，至今，其机理还很不清楚。一般说来，这类提取物含有一种或多种下列物质：醇、酚、酯、酸、醛和萜烯类化合物。香料和精油不仅作为增香剂赋予化妆品怡人的气味，而且还具有一定的防腐作用和具有多功能的性质。在考虑配方时应加以注意。表1-7-55列出一些精油的酚系数。表1-7-56列出一些精油和香料组分的对4种微生物的MIC值。

表 1-7-55　　一些精油的酚系数

精　油	酚系数	精　油	酚系数
丁子香油(Clove)	9	柠檬油(Lemon)	4
肉桂油(Cinnamon)	9	百里酚油(Thyme)	15
桉树油(Eucalyptus)	4	迷迭香油(Rosemary)	6
玫瑰油(Rose)	6	檀香油(Sandalwood)	1.5
薰衣草油(Lavender)	5		

表 1-7-56　　　　一些精油和香精组分的MIC值

精油或化合物	MIC/mg·kg⁻¹			
	金黄色葡萄球菌	大肠杆菌	白色念珠菌	假白喉菌
N-乙酰甲基氨茴酸酯	>1000	>1000	>1000	>1000
C_8醛	500	500	500	1000
十一烯醛	50	>1000	50	500
C_{11}醛	>1000	1000	500	1000
戊基肉桂醛	50	>1000	500	500
水杨酸戊酯	>1000	>1000	>1000	500
茴香醇	500	500	100	500
秘鲁香脂油	>1000	>1000	>1000	500
罗勒油	500	500	500	1000
月桂油	500	1000	500	1000
乙酸苄脂	>1000	>1000	1000	1000
苄醇	>1000	>1000	>1000	500
苯甲酸苄酯	>1000	>1000	>1000	500
水杨酸苄酯	>1000	>1000	>1000	1000
β-氨茴酸萘酯	1000	1000	500	1000
樟脑油	500	>1000	500	>1000
黄蒿子油	500	>1000	500	500
雪松叶油	1000	1000	500	>1000
春黄菊油	1000	>1000	500	>1000
肉桂醇	>1000	>1000	500	1000
月桂叶油	500	1000	500	500
精制柠檬醛	500	500	500	500
丁香子油	500	1000	500	500
丁香芽油	500	1000	500	500
枯茗油	500	1000	500	1000
氨茴酸二甲酯	1000	1000	500	500
乙基苯甲醛	500	500	500	500
柚子油	500	>1000	>1000	500
愈创烯油	500	>1000	>1000	500
异丁基喹啉	100	>1000	50	100
异丙基喹啉	500	500	100	500
薰衣草油	>1000	>1000	1000	1000
柠檬油	500	>1000	500	>1000
肉豆蔻全提取物	>1000	>1000	>1000	500
桔子油	1000	>1000	500	>1000
薄荷醇	500	500	500	500
α-甲基肉桂醛	1000	500	500	500
麝香酮	>1000	>1000	>1000	100

续表

精油或化合物	MIC/mg·kg^{-1}			
	金黄色葡萄球菌	大肠杆菌	白色念珠菌	假白喉菌
橙油	500	>1000	500	500
松针油	500	>1000	1000	1000
松油	1000	>1000	500	1000
迷迭香油	1000	>1000	1000	1000
薄荷油	1000	>1000	500	1000
云杉油	500	>1000	1000	1000
红桔油	500	>1000	500	>1000
萜品油	1000	1000	1000	1000
苧油	500	>1000	500	1000
香草醇	>1000	>1000	1000	>1000
冬青油	>1000	>1000	500	1000
依兰油	>1000	>1000	1000	1000

(二) 中等长度碳链的脂肪酸及其酯类的作用[107]

上述已讨论过十一烯酸和月桂酸单甘油酯的抗菌活性，其他的中等长度碳链的脂肪酸及其酯类不同程度上也具有抗菌活性。Kabara[107]总结了大量的脂肪酸结构—抗菌活性关系的文献，提出下列的结论(结果见表1－7－57和表1－7－58)：

① 除短链脂肪酸外(小于C_8)，类脂质对革兰氏阴性细菌无抗菌活性。

② 饱和脂肪酸抗菌活性最强的是链长为C_{12}脂肪酸；活性最强的单不饱和脂肪酸是$C_{16:1}$；活性最强的多不饱和脂肪酸是$C_{18:2}$。

③ 双键的位置和数目对较长链的脂肪酸(>C_{12})的影响大于对短莲的脂肪酸(<C_{12})。

④ 顺式结构具有活性；反式结构则失活。

⑤ 炔(属)酸的衍生物较烯(属)酸衍生物对真菌的活性强。

⑥ 短链(C_6～C_{12})脂肪酸对酵母菌有效。

⑦ 脂肪酸被酯化成一元醇的酯后会失活。

表 1-7-57　一些脂肪酸及其酯类的最低抑菌浓度(试验微生物：魏氏梭状芽胞菌)

脂　肪　酸	MIC/mg·(100ml)$^{-1}$	
	pH6.5	pH7.5
己酸(6：0)	1160.00	5810.00
辛酸(8：0)	721.00	3610.00
癸酸(10：0)	172.00	862.00
月桂酸(12：0)	1000.00	200.00
肉豆蔻酸(14：0)	2280.00	457.00
棕榈酸(16：0)	2560.00	2560.00
硬脂酸(18：0)	2850.00	2850.00
油酸(18：1)	283.00	283.00

续表

脂 肪 酸	MIC/mg·(100ml)$^{-1}$	
	pH6.5	pH7.5
芥酸(22∶1)	339.00	339.00
亚油酸(18∶2)	5.61	5.61
亚麻酸(18∶3)	27.90	27.90
花生四烯酸(20∶4)	6.09	6.09
亚油酸甲酯	146.00	733.00
亚麻酸甲酯	293.00	1460.0

表 1-7-58　　一些脂肪酸及其单甘油脂的最低抑菌浓度

脂肪酸或脂肪酸单甘酯	MIC/μg·ml^{-1}*						
	粪链球菌	酿脓链球菌	金黄色葡萄球菌	棒状杆菌属	星形诺卡氏菌	白色念珠菌	啤酒酵母菌
十一烷酸	>1000	125	1000	31	62	1000	500
10－十一碳烯酸	>1000	1000	1000	31	125	1000	500
10－十一碳烯酸单甘油酯	500	125	500	62	125	250	250
10－十一碳炔酸单甘油酯	500	125	500	62	62	100	100
11－十二碳烯酸	>1000	250	>1000	125	62	1000	500
十二碳(烷)酸	500	62	500	31	62	1000	1000
十二碳(烷)酸	>1000	8	250	16	16	500	250
12－十三碳(烯)酸	1000	125	1000	31	125	1000	500
十三碳(烷)酸	>1000	1000	>1000	>1000	1000	>1000	1000
十三碳(烷)酸单甘油酯	>1000	62	>1000	>1000	125	>1000	>1000

* 对绿脓杆菌和埃希氏大肠杆菌无效

(三) 螯合剂对防腐的增效作用[108,109]

一些螯合剂已在化妆品工业和洗涤用品工业中广泛地应用，它们主要的作用是与原料或水中痕量有害的金属离子络合，防止这些有害的金属离子对产品造成不良的影响(如退色、酸败、沉淀和失活等)，例如，EDTA与一些过渡金属离子生成稳定的阴离子金属络合物，改变金属离子的氧化－还原电势，从而，增加了这些金属离子在水相的分布，使这些金属离对油脂的催化氧化作用减少，以达到防止酸败的目的。此外，EDTA本身还有抗菌功能，它对革兰氏阴性细菌，特别是假单胞菌更有效。更为突出的是EDTA对化妆品常用的防腐剂有增效作用。

最常使用的防腐增效剂是EDTA及同系物，其中包括乙二胺四乙酸和钠盐(EDTA、EDTA－Na_2、EDTA－Na_4)，羟乙基乙二胺三乙酸(HEEDTA)，二乙基三胺五乙酸(DTPA)。最常用的是EDTA－Na_4。

1. EDTA的抗菌活性和作用机理

EDTA对绿脓杆菌的活性较高，但单独使用EDTA是不完全的，例如，250mg/kg EDTA可杀灭99.999％的绿脓杆菌，100mg/kg的EDTA，在pH7.4时，只能杀灭

57%～99.5%的绿脓杆菌。在pH7时EDTA对绿脓杆菌的MIC为30mmol。对EDTA敏感的微生物是革兰氏阴性细菌、酵母和霉菌，对革兰氏阳性的细菌不敏感。EDTA的抗菌谱是不完全的和有缺陷的，这也限制它作为防腐剂单独使用，常与其他防腐剂配合使用，用作防腐增效剂，一般使用浓度质量分数为0.1%～0.2%。对EDTA敏感性高度微生物：无色杆菌属、粪产碱杆菌、定氮菌、埃希氏大肠杆菌、假单胞菌属、沙门氏菌属、伊特孙氏螺菌、霍乱弧菌、爱尔托弧菌和脂弧菌等，EDTA增效作用较明显。

EDTA抗菌作用的机理主要是对革兰氏阴性细菌的细胞壁结构的溶解作用。在EDTA的作用下，细菌悬浮物浊度下降，胞内溶质浓度增加。实验结果证实，浊度下降50%，细胞活性损失99%。EDTA与一些阳离子(如钙和镁离子)络合，会使细胞膜产生部分加溶使用。EDTA降低内膜和外膜的密度，使外膜致死，膜分解。在一般情况下，增加对革兰氏阴性细菌膜的渗透性，破坏了细菌的渗透位垒，使其他防腐剂可更有效地攻击微生物的细菌。

2. EDTA的敏化和增效作用

EDTA对大多数化妆品防腐剂的增效作用是肯定的。根据1980年美国FDA统计21557例化妆品中，有18266例使用EDTA作防腐增效剂。由于EDTA成本低和安全性高，提供了控制革兰氏阴性细菌简单和有效的方法。表1－7－59列出可被EDTA增效的防腐剂。

表 1-7-59　　可被EDTA增效的防腐剂

阳离子防腐剂:	叔丁基羟甲苯醚
苯扎氯铵	对羟基苯甲酸叔丁基甲酯
氯苄乙胺	二氯苯氧酚
肉豆蔻基三甲基氯化铵	4－氯－3,5－二甲苯酚
十六烷基吡啶氯化物	苄基苯酚钠盐
十六烷基三甲基溴化铵	水杨酸
十二烷基吡啶氯化物	间苯二酚
甲基氯苄乙胺	酚
溴化十二烷基异喹啉	山梨酸和山梨酸钾
氯烯氮金刚烷	非离子防腐剂:
二葡萄糖酸洗必泰	咪唑烷基脲
二盐酸洗必泰	2－溴－2－硝基－1,3－丙二醇
阴离子防腐剂:	1,3－(羟甲基)－5,5－二甲基乙内酰脲
对羟基苯甲酸酯及盐	苯乙酸、月桂酸单甘油酯

参 考 文 献

〔1〕 Kabara, J.J,: Cosmetic Preservation －The Problems and the Solutions, in Cosmetic and Drug Preservation, Edited by Kabara. J.J., Marcell Dekker, Inc., New York and Basel, 1984, pp. 3～6

〔2〕 Steinberg, D.C., 王文洲译:《化妆品防腐剂使用应注意的问题》,《日用化学工业译

丛》，1992(6)，34～38页.
〔3〕 Wilkinson, J.B. et al. Eds: Harry's Cosmeticology, Chemical Publishing Company, Inc., New York, 1982, pp.675～706
〔4〕 Wolven, A. and Levenstein, I. TGA Cosmet. J. No.2, 39(1970)
〔5〕 Myers, G.E. and Pasutto, F.M.: Can. J.pharm.Sci, No.8, 19(1973)
〔6〕 Wilson, L.A. et al.: Am. J. Ophthal., 71,1298(1971)
〔7〕 Ahearn, D.G. et al. Eds: Developments in Industrial Microbiology, Vol.15, New York, Plenum Press, 1977, pp.211
〔8〕 DeNavarre, M.G., Eds.: The Chemistry and Manufacture of Cosmetics, Second Edition, Vol.1, D.Van. Nostrand Company, Inc., New York, 1962, pp.257～297
〔9〕 Dunnigan, A.P.: Microbiological control of cosmetic products, Proceedings of the Joint Conference Cosmetic Science, Washington, D.C., April 21～23, 1968
〔10〕 Bruch, C.W. Objectionable micro-organisms in non-sterile drugs and cosmetics, Drug Cosmet. Ind. 110：32, 116 (1972)
〔11〕 Parker, M.S.: Design and Assessment of Preservative Systems for Cosmetis, in Cosmetic and Drug Preservation, Kabara, J.J., eds, Marcell Dekker, Inc., New York and Basel, 1984, pp.389～402
〔12〕 Orth, D.S. and Milstein, S.R.: Rational Development of Preservative Systems for Cosmetic Products, Cosmetic & Toiletries, Vol.104, No.10,91～103(1989)
〔13〕 Orth, D.S. and Lutes, C.M.: Adaptation of bacteria to cosmetic preservatives, Cosmetic & Toiletries, Vol.100, No.2, 57～59, 63～64(1985)
〔14〕 Steinberg, D.C., 王文洲译:《化妆品防腐剂使用应注意的问题》,《日用化学工业译丛》，1992(6)，34～38页.
〔15〕 McCarthy, J.J.: Formulated factors affecting the activity of preservatives, in Cosmetic and Drug Preservation, Kabara, J.J. eds, Marcell Dekker, Inc., New York and Basel, 1984, pp.359～388
〔16〕 Frequency of Preservative Use in Cosmetic Formulas as Disclosed to FDA-1990, Cosmetics & Toiletries, Vol.105, No.3,45～47(1990)
〔17〕 Preservative Update, Cosmetic & Toiletries, Vol.107, No.6, 26 (1992)
〔18〕 Steinberg, D.C.; Cosmetic Preservation: Current International Trends, Cosmetics & Toiletries, Vol.107,No.9, 77～82(1992)
〔19〕 McCarthy, T.J.: The influence of insoluble powders on preservatives in solution, J.Mond. Pharm., 4:321～329 (1969)
〔20〕 Horn, N.R. McCarthy, T.J. and Price, C.H.: Interactions between preservatives and suspension systems. Am. Perfum. Cosmet., 86：37～40(1971)
〔21〕 Horn, N.R., McCarthy, T.J. and Ramstad, E.: Interaction between powder suspensions, and selected quaternary ammonium and organomercurial preservatives, Cosmetics & Toiletries, 95：69～73(1980)
〔22〕 Bean, H.S. and Dempsey, G.: The effect of suspensions on the bactericidal activity of m-cresol and benzalkonium chloride, J.Pharm. Phermacol, 23：609～704(1971)
〔23〕 Myburgh, J.A. and McCarthy, T.J.: Inactivation of preservatives in the presence of particulate solids, Pharm. Weekbl., 115：1405～1410(1980)
〔24〕 Coates, D.: Preservative/colloid interaction, Manuf. Chem. Aerosol News, 44：34～37(1973)

〔25〕 Eisman, P.C., Coopper, J.and Jaconia, D:Influence of gum tragacanth on the bactericidal activity of preservatives, J.Am.Pharm. Assoc.Sci.Ed., 46 : 144~149(1957)

〔26〕 Taub, A., Meer, W.A. and Clausen, L.W.: Conditions for the preservation of gum tragacanth jellies, J.Am. Pharm. Assoc. Sci.Ed., 47 : 235~239(1958)

〔27〕 Tillman, W.J. and Kuramoto, R.: A study of the interaction between methycellulose and preservatives, J.Am. Pharm. Assoc. Sci.Ed., 46 : 211~214(1957)

〔28〕 De Blaey, C.J., Mulder, O.W. and Jong, H.J., The interaction of acriflavine with Sodium Carboxymethylcellulose, Pharm. Weekbl., 3 : 473~479(1976)

〔29〕 McCarthy, T.J.: Preservative interaction with PVP, Pharm. Weekbl., 108 : 1~4(1973)

〔30〕 McCarthy, T.J. and Myburgh, J.A.: The effect of tragacanth gel on preservative activity, Pharm Weekbl., 109 : 265~268(1974)

〔31〕 Myburgh, J.A. and McCarthy. J.A: The influence of suspending agents on preservative activity of aqueous solid/liquid dispersions, Pharm. Weekbl., 115 : 1405~1416(1980)

〔32〕 Patel, N.K. and Kostenbauder, H.B.: Interaction of preservatives with macromolecules. I., J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed., 47 : 289~293(1958)

〔33〕 Pisano, F.D. and Kostenbauder, H.B.: Interaction of preservatives with macromolecules. II., J.Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed., 48 : 310~314(1959)

〔34〕 Deluca, P.P. and Kostenbauder, H.B., Interaction of preservatives with macromolecules. IV. J. Am.Pharm. Assoc. Sci. Ed., 49 : 430~436(1960)

〔35〕 Bahal, C.K. and kostenbauder, H.B.: Interaction of preservatives with macromolecules. V., J.Am. Pharm. Assoc. Ed., 53 : 1027~1029(1964)

〔36〕 Evans, W.P.: The solubilization and interaction of preservatives by non-ionic detergents, J.Pharm. Pharmacol., 16 : 323~331(1964)

〔37〕 Rieger, M.M.: The inactivation of phenolic preservatives in emulsions, Cosmetics & Toiletries, 96 : 39~43(1981)

〔38〕 Barr, M. and Tice, L.F.: The preservation of aqueous preparations containing nonionic surfactants. I. J. Am Pharm. Assoc. Sci. Ed. 46 : 442~451(1957)

〔39〕 Crooks, M.J. and Brown, K.F.: A note on the solubilization of preservative mixtures by cetomacrogol, J.Pharm. Pharmacol., 25 : 281~284(1973)

〔40〕 Crooks, M.J. and Brown, K.F.: Competitive interaction of preservative mixture with cetomarogol, J.Pharm. Phamacol., 26 : 235~242(1974)

〔41〕 Jaebs, G., Henry, S.M. and Cotty. V.F.: The influence of pH emulsifier, and acceterated aging upon preservative requirements in O/W emulsions, J.Soc. Cosmet Chem., 26 : 105~117(1975)

〔42〕 Patel, N.K. Interaction of some pharmaceaticals with macromolecules, Ⅲ. Can J.Pharm Sci.2 : 77~80(1967)

〔43〕 Bean, H.S. and Heman-Ackah, S.M.: Influence of oil: water ratio on the activity of some bactercides against Escherichia Coli in Liquid paraffin and water dispersions, J. Pharm. Pharmacol., 16 : 58T-67T(1964)

〔44〕 Bean, H.S. et al.: The activity of antibacterials in two-phase systems, J.Soc Cosmet. Chem., 16 : 15~27(1965)

〔45〕 Bean, H.S. et al: A model for the influence of emulsion formulation on the activity of phenolic preservatives, J.Pharm. Pharmacol., 21 : 1735~1805(1969)

〔46〕 McCarthy, T.J.: Storage studies of preservative solutions in commonly used plastic

containers, Cosmet, Perfum., 88 : 41～42(1973)
〔 47 〕 McCarthy, T.J.: The effect of gamma irradiation on selected aqueous preservative solutions, Pharm. Weekbl., 113 : 698～700(1978)
〔 48 〕 CTFA Survey: Test Methods Companies Use, Cosmetics & Toiletries, Vol.105, No.3, 79～82(1990)
〔 49 〕 Brown, M.R.W.: Turidimetric method for the rapid evaluation of antimicrobial agents, J.Soc. Cosmet. Chem., 17 : 185～192(1966)
〔 50 〕 Parker. M.S.: The rapid screening of preservatives for pharmaceutical and cosmetic preparations, Int. Biodeterior. Bull., 7 : 47～53(1971)
〔 51 〕 Parker. M.S.: Some effects of preservatives on the dovelopment of bacterial spores, J.Appl. Bacteriol., 32 : 322～328(1969)
〔 52 〕 Mandels, G.R. et al.: A rapid cell volume assay for fungi toxicity using fungal spores, J.Bacteriol., 65 : 16～26(1953)
〔 53 〕 Barnes, M. et.al.: Use of the Coulter Counter to measure esmotic effect on the swelling of mold spores during germination, J.Gen. Microbiol., 49 : 287～292(1967)
〔 54 〕 Judis, J.: Studies in the mechanisms of action of phenolic disinfectants: release of radioactivity from C－14 Labeled E. Coli, J.Pharm.Sci., 15 : 3 261～265(1962)
〔 55 〕 Furr, J.R. et.al.: A novel method for assaying antimicrobial agents by particle microelectrophoresis, J.Appl. Bacteriol., 50 : 173～176(1981)
〔 56 〕 Beezer, A.E. et.al, The measurement of phenol coefficients by flow microcalorimetry, J. Pharm. Pharmacol., 33 : 65～68(1981)
〔 57 〕 Muscatiello, M.J.: Evaluation of Impedance Microbiology, Cosmetic & Toiletries, Vol.102, No.12, 41～46(1987)
〔 58 〕 U.S.Pharmacopoeia XIX, Antimicrobial preservative－effectiveness, in United States Pharmacopoeia, 19th rev,1975 Mack Publishing, Easton, Pa., pp.587～588
〔 59 〕 Anon: Microbiological tests, antimicrobial preservative－effectiveness United States Pharmacopeia XX11, United States Pharmacopeial Convention Rockford, MD, 1478～1479(1990)
〔 60 〕 Halleck, F.E. et al.: A Guideline for the determination of adequacy of preservation of Cosmetics and Toiletry formulation, TGA Cosmet. J.2 : 20～23(1970)
〔 61 〕 Orth, D.S.: Linear regression method for rapid determination of cosmetic preservative efficacy. J. Soc. Cosm. Chem. 30,321～332 (1979)
〔 62 〕 Mulberry, G.K. et al.: Rapid Screening Methods for Preservative Efficacy Evaluations, Cosmetics & Toiletries, Vol.102, No.12, 47～54(1987)
〔 63 〕 Orth, D.S.: Standardizing Preservative Efficacy Test Data, Cosmetics & Toiletries, Vol. 106, No.3, 45～51(1991)
〔 64 〕 Orth, D.S.: Microbiological Considerations in Cosmetic Formula Development and Evaluation, I Microbiological Quality of a Product, Cosmetic & Toiletries, Vol.104, No.4, 49～64(1989)
〔 65 〕 CTFA Survey: Test Methods Companies Use, Cosmetics & Toiletries, Vol.105, No.3, 79～81(1990)
〔 66 〕 Orth, D.S. et al.: The Required D－Value: Evaluating Product preservation in Relation to Packaging and Consumer Use/Abuse, Cosmetics & Toiletries Vol.107, No. 12,39～43(1992)

〔67〕《中华人民共和国国家标准,GB7919—87》, UDC 668.58/001.4,《化妆品安全性评价程序和方法》,中华人民共和国卫生部1987—05—28批准
〔68〕Bronaugh, R.L. et al.: Safety evaluation of cosmetic preservatives, in Cosmetics and Drug Preservation, Princeples and Practice, Kabara, J.J., Ed, Marcel Dekken Inc., New York, 1984, pp503~531
〔69〕Schneider, F.H.: Evaluation of Chemical Toxicology of Cosmetics, in Cosmetics and Drug Preservation, Princeples and Practice, Kabara, J.J., Ed, Marcel Dekken Inc., New York, 1984, pp 533~557
〔70〕Nater, J.P. et al., Ed.: Unwanted Effects of Cosmetics and Drugs used in Dermatology, Elsevier, Amsterdam, 1985, pp 389~397
〔71〕de Groot, A.C.: Choosing Preservatives: Dermatoallergenic Considerations, Cosmetics & Toiletries, Vol.106, No.2, 37~38(1991)
〔72〕Steinberg, D.C.: Cosmetic Preservation: Current International Trends, Cosmetics and Toiletries, Vol.107, No.9, 77~82(1992)
〔73〕Frequency of Preservative Use in Cosmetic Formulas as Disclosed to FDA—1990, Cosmetics & Toiletries, Vol. 105, No.3, 45~47(1990)
〔74〕Decker, R.L. et al.: Frequency of Preservative Use in Cosmetic Formulas as Disclosed to FDA－1987, Cosmetics & Toiletries, Vol.102, No.12, 21~24(1987)
〔75〕Preservative Update, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.6, 26(1992); Vol.108, No.10,47~48(1993)
〔76〕CIR Rules Kathon CG Safe, Cosmetics & Toiletries, Vol.105, No.6,7(1990)
〔77〕Preservatives Allowed in Europe, Cosmetics & Toiletries, Vol.105, No.3, 69~71(1990)
〔78〕Moral, J.: Cosmetic Microbiology: New Ingredients, New Preservation strategies, Cosmetics & Toiletries, Vol,107,No.5, 65~72 (1992)
〔79〕Preservatives—Life support systems, SPC, Vol.65, No.6, 43~45(1992)
〔80〕Preservatives—shelf life save, SPC, Vol.65, No.3, 43(1992)
〔81〕Preservative systems, SPC, Vol.64, No.9,63~65(1991)
〔82〕Binenstock, A.: Preservatives, SCCS, Vol.65, No.516, 28~32(1989)
〔83〕Binenstock, A.: Updating Preservatives, SCCS, Vol.66, No.5, 32~34(1990)
〔84〕Preservatives: Making It Last, SCCS, Vol.67, No.5, 28(1991)
〔85〕Shaw, A.H.: Preservativing The Future, SCCS, Vol.68, No.5, 26~28(1992)
〔86〕Cosmetic Preservatives Encyclopedia—Antimicrobials, Cosmetics & Toiletries, Vol.105, No.3, 49~60(1990);Vol.102, No.12,25~36(1987)
〔87〕Wallhäusser, K.H.: Antimicrobial Preservatives used by The Cosmetic Industry, in Cosmetic and Drug Preservation, kabara, J.J., eds, Marcell Dekker, Inc., New York and Basel, 1984, pp.605~745
〔88〕Technical Bulletin, Issue7, Myacide SP/TF, 2,4－Dichlorobenzyl Alcohol, Boots Microcheck, 1992
〔89〕Hall, A.L.: Cosmetically acceptable phenoxyethanol, in Cosmetic and Drug Preservation, Kabara, J.J., eds, Marcell Dekker, Inc., New York and Basel, 1984, pp.79－113
〔90〕Croshaw, B.et al.: Chemical Preservatives－Use of Bronopol as a Cosmetic Preservative, in Cosmetic and Drug Preservation, Kabara, J.J., eds, Marcell Dekker, Inc., New York and Basel, 1984, pp.31~62
〔91〕Technical Manual, Myacide Bronopol, Boots Microcheck, Feb., 1992

〔92〕 Technical Bulletin, Sutton Laboratories, Inc., A Gaf Company, 1990
〔93〕 Rose, M.: Glydant and MDMH as Cosmetic Preservatives, in Cosmetic and Drug Preservation, Kabara, J.J., eds, Marcell Dekker, Inc., New York and Basel, 1984, pp.165～190
〔94〕 Technical Bulletin, Glydant, Lonza, 1991
〔95〕 Rosen, W.E. et al. Germall 115 A Safe and Effective Preservative, in Cosmetic and Drug Preservation, Kabara, J.J., eds, Marcell Dekker, Inc.. New York and Basel, 1984, pp.191～205
〔96〕 Marouchoc, S.R.: Dowicil 200 Preservative, in Cosmetic and Drug Perservation, Kabara, J.J., eds, Marcell Dekker Inc., New York and Basel. 1984, pp.143～165
〔97〕 Technical Bulletin, Dowicil 200 Preservative, Dow Chemical Company, 1990
〔98〕 Haag, T.S. et al.:Esters of para－Hydroxybenzoic acid, in Cosmetic and Drug Preservation, Kabara, J.J., eds, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1984, pp.63～77
〔99〕 Technical Bulletin, Parabens, Napp Chemicals, 1990
〔100〕 Technical Data Sheet, Nipa Esters. Nipastat and Cold Water soluble Nipa Esters, Napp Chemicals, 1990
〔101〕 Law, A.B. et al.: Kathon CG A New Single－Component, Broad－spectrum Preser vative System for Cosmetic and Toiletries, in Cosmetic and Drug Preservation, kabara, J.J., eds, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1984, pp.129～141
〔102〕 Technical Bulletin, Kathon CG Microbicide, Rohm and Haas, Feb., 1989
〔103〕 Lück, E. et al.: Sorbic Acid—The Preservation of Cosmetic Products, Cosmetic & Toiletries, Vol.108, No.2, 65～70(1993)
〔104〕 Technical Brochure, Nuoseptc preservative for Cosmetic and Toiletry Preparations, Hüls America Inc. 1991
〔105〕 Technical Brochure, Glydant Plus, The New High Performance Preservative, Lonza Inc.1989
〔106〕 Karaba, J.J.: Arma Perservatives—Essential Oil and Fragrances as Antimicrobial Agents. in Cosmetic and Drug Preservation, karaba, J.J., eds, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1984. pp.237～273
〔107〕 Karaba.,J.J.,: Medium—Chain Fatty Acids and Esters As Antimicrobal Agents, in Cosmetic and Drug Preserration, Karaba, J.J., eds, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel. 1984.pp275～304
〔108〕 Hart, J.R.,: Chelating Agents As Preservative Poteintiators, in Cosmetic and Drug Preservation, Karaba, J.J., eds, Marcel Dekker, Inc., NewYork and Basel, 1984, pp.323～335
〔109〕 Whalley, G.: Preservative Properties of EDTA, Manufacturing Chemist, No.9, 22～23(1991)

第八章 抗氧化剂

动物、植物和矿物的脂肪和油类在贮存或使用过程中常常发生变色或变味，在较严重的情况下，会出现臁味或其他腐败的恶臭。大多数化妆品都含有各类的脂肪、油和其他有机化合物，而且，化妆品在制造、贮存和使用过程中这些物质也会变质(Spoilage)。引起变质的原因主要是微生物的侵袭和化学作用(主要是氧化作用)。微生物引起的变质主要表现在两个方面：蛋白质和一些活性物质因微生物的作用引起变质，通常，产生较难闻的臭味和对人体有害的物质，这类变质通常称为腐败；碳水化合物和脂肪酸受微生物的作用引起变质，通常，会使产品变酸，很少产生有害的物质，这类变质通常称为酸败(Rancidity)。微生物引起的变质主要通过添加防腐剂来抑制。化学作用引起的变质主要是光照或空气中的氧的接触引起的氧化作用，抗氧化剂的作用是抑制这类酸败。

化妆品抗氧化剂是防止化妆品成分氧化变质(即酸败)的一类添加剂。通过给予化妆品中易氧化成分的分子的脱氢基以氢原子，来阻止氧化链式反应或一些过氧化络合物的生成，或抑制各类氧化酶的活性，从而防止或延缓化妆品中某些成分被氧化。这主要用于防止其中的油脂和富脂类的成分的氧化引起的酸败(或臁败)、退色、褐变、维生素和某些活性成分的破坏。

微生物引起碳水化合物和脂肪类物质的酸败主要是微生物中存在或变化产生的酶所引起的。根据酶的类型和来源可分为三类：脂肪酶引起水解作用(如牛奶变质)；脂(肪)氧合酶的催化氧化作用；以油脂类为培养基的微生物释放出的酶引起的水解或氧化作用。这类的酸败主要通过加热或使用适当的防腐剂使酶失活，从而抑制氧化或水解作用。

化妆品使用的抗氧化剂主要是防止化妆品原料中不饱和油脂的氧化作用。油脂的不饱和程度愈高，精炼程度愈低，则愈易发生氧化。此外，空气(即氧的浓度)、水分和湿度、热、紫外线、痕量重金属、某些酶的存在、抗氧化剂和过氧化物的存在都是影响氧化作用的因素。抗氧化剂的作用是延缓或抑制氧化作用；因此，在采用抗氧化剂的同时，尽可能改变油脂的不饱和度和避免上述因素的干扰。在化妆品工业中，由于一些不饱和的油脂也具有一些特定的生理性质和物理化学性质，以及在工艺过程中往往也需要添加一些不饱和油脂来调节产品的剂型、外观和物理性质，因而化妆品中使用不饱和油脂是不可避免的。此外，化妆品中使用的各类油脂都含有一些不饱和的组分或杂质，这些物质也会引起酸败。抗氧化剂是化妆品工业中一种重要的添加剂。

世界各国使用的抗氧化剂总数约30种。在食品抗氧化剂方面世界各国都有明确的标准和法规；而化妆品的抗氧化剂方面却较少单列出有关的标准和规定。大多数食品抗氧化剂都可用于化妆品。美国FDA在统计时将抗氧化剂列入防腐剂项下；我国GB7916—87标准中抗氧化剂列入化妆品组分中限用物质表的项下。使用时应参照这些标准和规定。

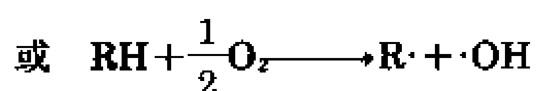
第一节　抗氧化作用

一、油脂的自动氧化作用[1]

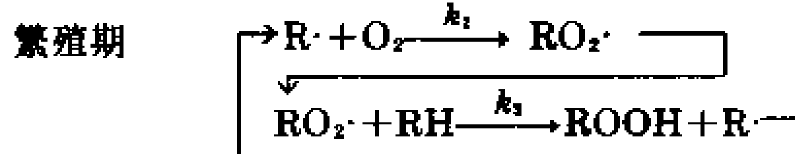
油脂在空气中的氧化作用通常称为自动氧化作用(Autoxidation)。此类自动氧化作用主要是由于油脂中不饱和的碳－碳双键两侧的α－亚甲基氧化作用而引起。早期对油脂氧化的研究只限于一些简单的参考物质，如油酸甲酯和亚油酸甲酯，这些结果很难应用于复杂的天然油脂(如蓖麻油和豆油)。其后，出现环状过氧化物的理论，证实了环状氧化物形成，测定了它的结构和组成。直至本世纪50年代才形成较系统的自动氧化的链式反应理论。根据该理论，在一些催化剂，如光、热或一些痕量金属离子的引发下，产生游离基，不饱和油脂双键两旁的α－亚甲基易生成游离基，自动氧化过程按自由基反应机理进行。初级产物是氢过氧化物，氢过氧化物分解产生游离基进一步引发链式反应。从宏观来看，自动氧化过程是慢慢开始的，经过自动催化阶段，然后，又慢慢地平稳。这段反应速度从增加到开始缓和几乎处于恒速的稳态速度阶段，这被称为诱导期(Initation)。然后，开始激烈的反应，不断产生更多的游离基。金属离子的存在、光和热等会加速反应的进行，若未能消除其中的游离基，链式反应继续进行至全部油脂分解成各种简单的脂肪酸和其他产物为止，这阶段称为繁殖期(Propagation)或链式反应期。油脂全部分解后，各游离基自行结合成惰性分子，这阶段称为终止期(Termination)。图1－8－1说明油脂的不饱和键的酸败过程。油脂自动氧化过程的三个阶段可简单地表述如下：



诱导期　$RH \xrightarrow{k_1}$ 游离基(如$R\cdot$，$RO_2\cdot$等)

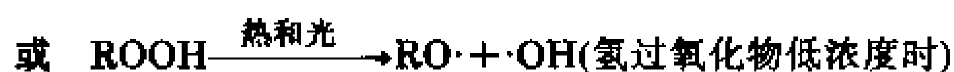


或　$RH + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow R\cdot + \cdot OH$

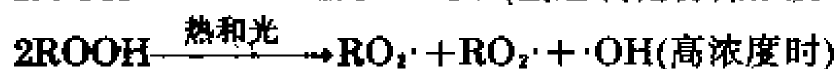


繁殖期　$R\cdot + O_2 \xrightarrow{k_2} RO_2\cdot$

$RO_2\cdot + RH \xrightarrow{k_3} ROOH + R\cdot$



或　$ROOH \xrightarrow{热和光} RO\cdot + \cdot OH$(氢过氧化物低浓度时)



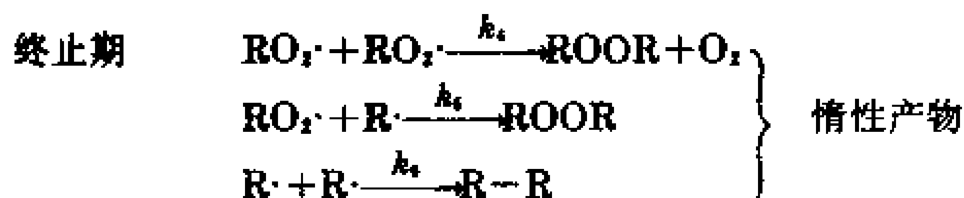
$2ROOH \xrightarrow{热和光} RO_2\cdot + RO_2\cdot + \cdot OH$(高浓度时)



$RO\cdot + RH \longrightarrow ROH + R\cdot$



$HO\cdot + RH \longrightarrow H_2O + R\cdot$



终止期　$RO_2\cdot + RO_2\cdot \xrightarrow{k_4} ROOR + O_2$

$RO_2\cdot + R\cdot \xrightarrow{k_5} ROOR$　　惰性产物

$R\cdot + R\cdot \xrightarrow{k_6} R-R$



或　$R\cdot + RO\cdot \longrightarrow ROR$



$RO\cdot + RO\cdot \longrightarrow ROOR$



$RO_2\cdot + RO\cdot \longrightarrow ROR + O_2$



$R\cdot + OH\cdot \longrightarrow ROH$

RH为烯烃，$RO_2\cdot$和$R\cdot$分别是氢过氧化物和烯烃的游离基。

$$-CH_2CH=CHCH_2- \quad (\text{脂肪酸基})$$

$$\downarrow -H\cdot$$

$$-CH_2CH=CH\dot{C}H- \quad (\text{脂肪酸游离基})$$

$$\downarrow O_2$$

—CH₂CH=CHCH(—O—O—H)（氢过氧化物）$\xleftarrow{+H\cdot}$ —CH₂CH=CHCH(—O—O·)— （过氧化物游离基） $\xrightarrow{+CH_2CH=CH\dot{C}HCH_2-}$ —CH₂CH=CHCH(—O—O—)—

$+ -CH_2CH=CH-CH_2CH_2-$ ↓

$-CH_2CH=CHCH(-O-O-H)-$ + $-CH_2CH=CH\dot{C}HCH_2-$ 　　$CH_3-CH=CHCH(-O-O-)-CH_2-$

（氢过氧化物）　　（脂肪酸游离基）　　（过氧化物）

↓

继续反应下去



图 1-8-1　油脂中不饱和键的酸败过程简图

二、各类有机物的氧化作用

油脂酸败的主要产物是低碳醛类或酮类、短链脂肪酸和其他产物。一些从酸败的脂肪和油分离出来的挥发性化合物有：甲酸、乙酸、丁酸、辛酸、庚酸、壬酸和己酸；甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、n－己醇、丁烯醛、2－戊醇和2,4－癸二烯醇。各种各样的酸败产物是由油脂中复杂的各类组分氧化产生的。

(一) 单不饱和体系的氧化

单不饱和体系的自动氧化作用是慢速的，它的氧化作用是一般正常的催化反应。如果比较单一双键、二双键和三双键化合物的氧化速度，其比率为1∶12∶20。油酸甲酯氧化产物的分子蒸馏和色谱分离，得出氢过氧化物，但其组成是单氢过氧化物、双氢过氧化物或环状氢过氧化物，还是它们的混合物，不同研究结果也不一致.

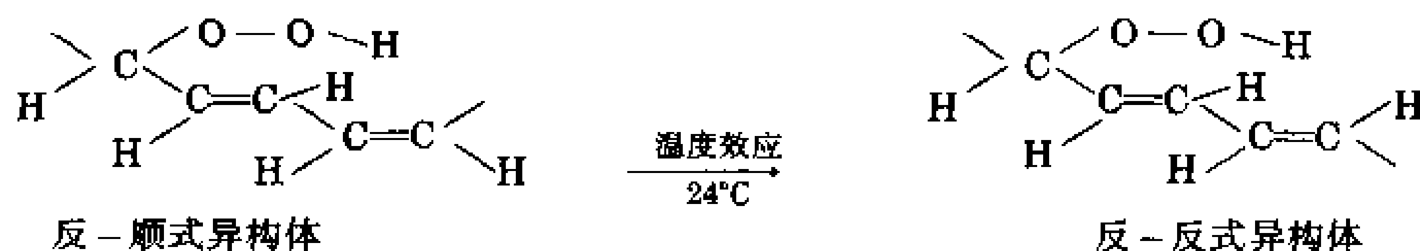
单不饱和烯类形成氢过氧化物的链式反应所需破坏α－亚甲基C—H键的能量很大。首先，必需攻击这双键，然后，才能诱发α－亚甲基的链反应。在氧化单不饱和烯类时，还可能产生双键位移。

(二) 非共轭多不饱和体系的氧化

非共轭多不饱和体系的氧化速度远比单不饱和体系高。这是由于与两个双键相邻的亚甲基的存在，引起其活性增加。在化妆品使用的油脂和油类中这类化合物的存在较普遍，它们成为氧化引起酸败的主要来源。

研究结果表明，这类体系在氧化开始阶段，形成过氧化物，但双键没有变化，然后，原先非共轭双键显示出向共轭双键转变．共轭双键的形成不是由于过氧化物的结构引起的。在研究亚油酸酯(9,1－十八碳二烯酸酯)氧化时，根据紫外消光系数测定结果证实，有高达90％氢过氧化物是共轭的，并由顺－反异构体组成，在24°C时反－顺异构体重排转变

成更稳定的反－反式异构体，如下图式：



这类化合物氧化是通过氢过氧化物的链式反应来完成的，需要引发反应的游离基，引发期也较长。

(三) 共轭多不饱和体系的氧化

这类体系的氧化研究较少，现有实验结果表明，通过氧加至双烯体系中形成非环状聚合过氧化物。氧攻击这些化合物产生1,2－和1,4－加成物，旁边配有α－氢过氧化物。

也有另一些研究结果认定共轭多不饱和体系的氧化开始不生成过氧化物，反应伴随共轭双键的消失，可能形成碳－氧聚合物。金属催化对共轭体系的氧化影响较少，在氧化过程中，过氧化物的分解不起重大的作用。由于反应是很复杂的，实验条件的差别会引起结果的重大变化。

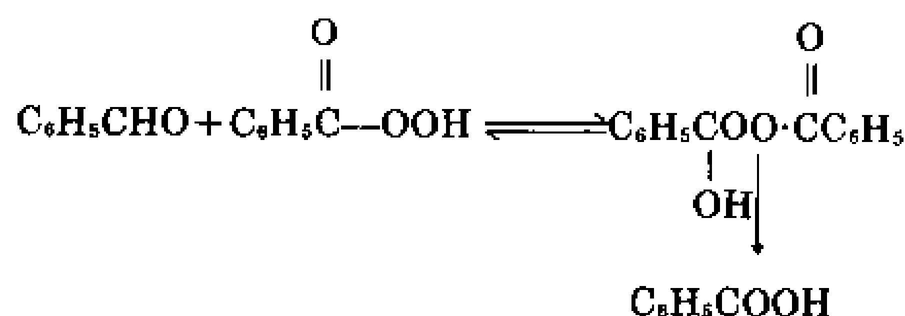
(四) 饱和体系的氧化

在一般条件下，大多数饱和体系是惰性的，而在高温条件下，多数不饱和化合物发生缓慢的氧化过程。如果比较一些化合物在100°C的氧化速度，硬脂酸甲酯：油酸甲酯：亚油酸甲酯：亚麻酸甲酯＝1：11：114：179。

饱和碳氢化合物的氧化速度随链长而增长，开始产物是氢过氧化物，氧攻击的位置是随机的。第二步产物是醇和酮，它们还可进一步氧化。也有实验检测出饱和碳氢化合物的氧化产物含有草酸、短链脂肪酸、小量的内酯和甲基酮等。

(五) 醛类的自动氧化

芳香醛类(特别是苯甲醛)的氧化研究较多。研究结果表明，开始时形成过氧化物，然后，由于生成苯甲酸的催化作用，过氧化物的量减少。这样催化作用加速了苯甲醛的反应，开始生成过氧苯甲酸。苯甲醛与过氧苯甲酸生成加合物，加合物分解成苯甲酸的反应速度决定整个反应的级数：



光和重金属会引发链式反应，形成过氧苯甲酸。其他有机醛类的氧化也是通过类似的游离基反应历程进行的。

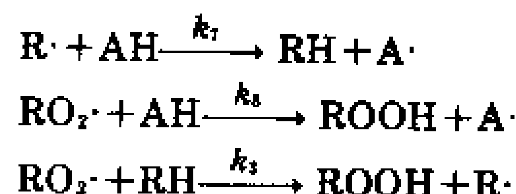
三、抗氧化剂作用的基本原理[1]

如上所述，油脂和油类的氧化反应大多属于链式反应，在链式反应中游离基是起着关键的作用。抗氧化剂引入油脂体系，主要是通过抑制游离基的生成和终止链式反应，以达到抑制氧化反应的作用。游离基的生成是不能完全防止的，抗氧化剂主要起着游离基

接受体的作用。按照反应机理差别，抗氧化剂可分为链终止型抗氧化剂和预防型抗氧化剂，前者为主要的抗氧化剂，后者为辅助抗氧化剂。

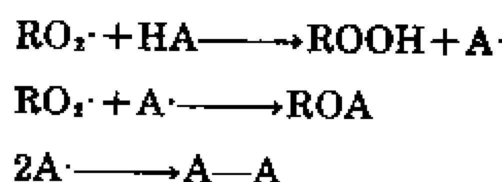
(一) 链终止型抗氧化剂

这类抗氧化剂(AH)可以与R·，RO_2· 反应而使自动氧化的链式反应中断，从而起稳定作用



$$R\cdot + AH \xrightarrow{k_7} RH + A\cdot$$
$$RO_2\cdot + AH \xrightarrow{k_8} ROOH + A\cdot$$
$$RO_2\cdot + RH \xrightarrow{k_3} ROOH + R\cdot$$

上述反应中，反应的速度常数k_7和k_8大于k_3，才能有效地阻止链式反应的增长。消除游离基RO_2·，可以抑制氢过氧化物的生成。当使用链终止型抗氧化剂的浓度比较合适时，基本上能中断绝大部分动力学链。一个抗氧化剂分子有可能终止两个动力学链反应：

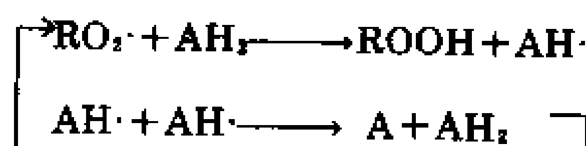


$$RO_2\cdot + HA \longrightarrow ROOH + A\cdot$$
$$RO_2\cdot + A\cdot \longrightarrow ROA$$
$$2A\cdot \longrightarrow A—A$$

链终止型抗氧化剂的机理又可分为三类。

1. 游离基捕获体

游离基捕获体能与游离基反应使之不再进行引发反应，或由于它的加入而使自动氧化过程稳定化。如氢醌(以AH_2表示)和某些多核芳烃与游离基反应而终止动力学链



$$RO_2\cdot + AH_2 \longrightarrow ROOH + AH\cdot$$
$$AH\cdot + AH\cdot \longrightarrow A + AH_2$$

某些酚类化合物作抗氧化剂时能产生ArO·游离基，具有捕集RO_2·等游离基的作用：



$$ArO\cdot + RO_2\cdot \longrightarrow RO_2ArO \quad (\text{Ar为芳基})$$

2. 氢给予体

一些具有反应性的仲芳胺和受阻酚化合物可与油脂中易被氧化的组分竞争游离基，发生氢转移反应，形成一些稳定的游离基，降低油脂自动氧化反应速度。



$$Ar_2NH + RO_2\cdot \longrightarrow ROOH + Ar_2N\cdot \quad (\text{链转移})$$



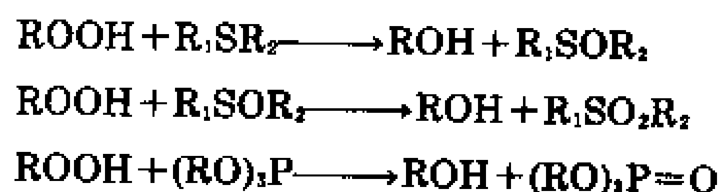
$$Ar_2N\cdot + RO_2\cdot \longrightarrow Ar_2NO_2R$$

(二) 预防型抗氧化剂

这类抗氧化剂的作用是能除去游离基的来源，抑制或延缓引发反应。这类抗氧化剂包括一些过氧化物分解剂和金属离子螯合剂。

1. 过氧化物分解剂

这类抗氧化剂包括一些金属盐、硫化合物(如硫代二丙酸、半胱氨酸、蛋氨酸、亚硫酸盐、硫脲、谷胱甘肽、秋兰姆和二硫代氨基甲酸盐类等)和亚磷酸酯等化合物。它们能与过氧化物反应并使之转变为稳定的非游离基产物，从而消除游离基的来源。



$$ROOH + R_1SR_2 \longrightarrow ROH + R_1SOR_2$$
$$ROOH + R_1SOR_2 \longrightarrow ROH + R_1SO_2R_2$$
$$ROOH + (RO)_3P \longrightarrow ROH + (RO)_3P{=}O$$

2. 金属螯合剂

变价金属会促进油脂的自动氧化，如铜、铁和镍离子等会使精炼植物油变味。金属螯合剂的作用是与金属离子形成较稳定的螯合物，使之不会催化氧化反应。这些金属螯合物包括：柠檬酸、葡萄糖酸、酒石酸及其这些酸的盐和酯、EDTA、聚磷酸。此外，还有苹果酸、己二酸和富马酸等。

四、影响油脂氧化的各种因素[2]

油脂的氧化过程是复杂的过程，影响油脂氧化的物理和化学因素也是各种各样的。抗氧化剂亦不能永远地、无条件地防止化妆品因氧化而引起的酸败，而且不能使已酸败的化妆品复原。抗氧化剂必须在产品未受氧化或刚开始氧化时就加入，才能得到理想的效果，同时，应注意到影响油脂氧化的各种因素，尽量降低或避免这些因素的影响，有利于延长产品的货架寿命。

(一) 金属离子的影响

金属离子起着油脂和油类自动氧化过程催化剂的作用。油脂和油类最容易通过各种途径被金属离子沾污，在油类的提取、精炼、氢化和贮存的过程中，运输容器、叶绿素和含有金属的色素都会将金属离子引入油脂中。铜、铁、铅、锰、钴、钒、镍、锌和铬是最讨厌的，铜的助氧化能力是铁的20倍。对不同的油脂和油的影响略有差别。使油脂保存期缩短1/2的金属的量(以mg/kg计)：铜0.05，锰0.60，铁0.60，铬1.2，镍2.2，钒3.0，锌19.5，铝50。

另一方面，金属对花生油保存期的影响按下列次序增加：银、不锈钢、铝、铁、锌、锡黄铜、铜、铅。

锡和铝是较弱的自动氧化的催化剂。不锈钢和铝罐对油脂和油类的作用相似。内衬玻璃的贮罐最佳。

金属离子会使天然的抗氧化剂失效，或与氢过氧化物反应，形成游离基，加速链式反应的进行。

(二) 光照的影响

根据美国农业部对不同波长的光对油脂稳定性的影响的研究结果，使用绿色的包封(能透过490nm～580nm光波)能有效地防止光照引起的酸败。使用能阻挡蓝光通过的黄色玻璃纸封包也有相等的效果。

根据对琥珀色、蓝色、绿色和燧石玻璃防光照作用的比较，认为琥珀色玻璃比其他市售的玻璃好。对于药品来说，绿色玻璃不如琥珀色玻璃。

光会引起过氧化物的形成和分解，红外线也会使贮存的豆油变质。总言之，光照会加速化妆品的变质，因此，选择不透明的容器或包装可防止光照变质或退色。光致变质(photo－deterioration)有时是由于紫外线引起的。为了防止光致变质可添加质量分数为0.02%～0.5%尿酸等紫外线吸收剂来屏蔽这部分有害的光线，例如FD&C Blue No.1, D&C Yellow No.10、FD&C Green No.8和胭脂虫红等染料的溶液，如不添加尿酸，在阳光直接照射下会完全被漂白。痕量金属离子存在加速光致变质，螯合剂的使用也是很重要的。

(三) 水分和加热的影响

油脂和油脂的混合物中水分的存在会促进酸败，或增加抗氧化剂的离解。在某些油脂

中，水也会对氧化作用有阻滞作用。水、热和微生物结合对脂肪的破坏性最大。

油脂或化妆品用密封容器贮存在冰箱内，其保存期远比在室温下长。在夏天一些油脂或化妆品容易变质，显然，温度越高，越会加速油脂和油的氧化。一般认为温度每升高10°C，氧化速度增加2～3倍。一般油脂稳定性试验(A.O.M法)采用97.7°C，该法1h的数据相当于货架15天的数据。

(四) 香料和精油的影响

一些芳香物质是助氧化剂(proöxidant)，如胡椒油、莳萝油、小茴香油、小豆蔻油、枯茗油和芫荽油。它们有加速酸败的作用，称为助氧化剂。

另一些芳香物质和精油是抗氧化剂，最著名的是安息香和愈创树脂。肉桂、香薄荷、丁子香、一串红、迷迭香、人参、肉豆蔻、众子香、姜黄、百里香等的油或溶剂提取物都是有很强抗氧活性的物质。香茅油、茴香油、桉树油、愈创木油、冬青油、绿叶油、橙叶油和檀香油等也具有抗氧活性。此外，冰片、香芹酚、丁子香酚、香茅醇、甲基异丙基苯、桉叶油素、异香芹酚、黄樟脑和异黄樟脑、苯乙醇和水杨酸甲酯也可防止酸败。基本上，精油及其衍生物、含有氧键(特别是邻位和对位羟基)的芳香化合物或酚类的衍生物都可能具有抗氧化性质。

(五) 协同效应(或称增效作用)

两种或两种以上抗氧化剂的体系显示出抗氧化的总体效应大于组成中个别抗氧化剂简单加和的效应，这现象称为抗氧化剂的协同效应。目前，也只是从经验的基础进行研究。抗氧化剂的协同效应与两类体系相关：混合游离基捕获剂(或称接受体)和金属螯合剂体系。

显然，混合游离基捕获体的影响是由于位阻效应和活化能的变化引起的。在包含低位阻效应的抗坏血酸(BH)和位阻效应不重要的氢酚(AH)的体系中，可能发生如下反应：



$$RO_2\cdot + AH \longrightarrow RO_2H + A\cdot$$



$$A\cdot + BH \longrightarrow B\cdot + HA$$

由于BH本身不会产生较大的抗氧化作用，位阻效应防止下列反应发生：



$$RO_2\cdot + BH \longrightarrow RO_2H + B\cdot$$

BH对有效的抗氧化剂HA的再生是起作用的，这样就增强丁体系的抗氧化作用。上述的一些过氧化物分解剂和螯合剂属这类具有协同效应的抗氧化增效剂。一些混合的抗氧化剂体系将在讨论个别抗氧化剂时阐明。

第二节　氧化作用的测量和抗氧化剂有效性的评估[1]

氧化作用的测量和抗氧化剂有效性的评估实际上是一个问题的两个方面，一般说来，就是设计实验进行测量氧化作用的速度(即直接测量摄取的氧量，或分解产物生成量)，或诱导期的延长情况。大多数实验是采用紫外辐射或高温人工加速氧化的方法，由于在加速氧化条件下的氧化反应可能有变化，故将该结果外推至一般货架贮存的条件，其可靠性是不够的。其次，往往实验是使用纯油脂和油类进行，没有考虑到在配方中可能存在一些会改变体系抗氧化效率的其他物质的影响。尽管如此，加速试验对筛选抗氧化剂体系，对进

一步作长期的贮存试验来证实所选择的抗氧化剂的效率是有益处的。

氧化作用测量的通用方法是测定羟值或碘值，由于氧化体系中其他物质的干扰，根据所测结果来评估抗氧化剂的有效性常常会导致错误的判断。在测定过氧化物量时，由于反应机理不是很确定的和可能存在非化学计量比的反应，其结果的可信度也是有一定程度的疑问。所测得过氧化物的量实际上是未分解的过氧化物的量，并表明过氧化物的生成比过氧化物的分解要快。这样的方法应用于反应最后阶段时，可能测得过氧化值是较小。不能反映氧化作用真实情况。

(一) 过氧化物的测定

测定过氧化物的方法很多，但由于不同的实验方法所得的数据参差不一，甚至同样的试样，在相同的实验条件下，结果的重现性也是不能令人满意的。一般采用的方法是测定在过氧化物存在时，从碘化钠或碘化钾释放出碘的量。其他官能基的存在不会产生干扰，1 mol的油酸甲酯的过氧化物可释放出1mol的碘。Lea's的方法是在固体碘化钾存在时，在氮的气氛中，样品与冰醋酸和氯仿加热，可测定含量低至10^{-6}当量的过氧化物/g油脂。在冷却条件下，将反应混合物加入质量分数为5％碘化钾溶液中，用0.001mol/L硫代硫酸钠滴定。如要得到重复的结果，使用的溶剂、酸的条件和保护气氛是十分重要的。

(二) 其他的分析方法

1. 化学方法

(1) Kreis试验

1ml的油(或熔化的油)与1ml浓盐酸一起摇动1min，然后，添加1ml质量分数为0.1％间苯三酚的乙醚溶液，继续摇动1min。在下层酸液出现紫色或红色，这就表明试样油发生了酸败。其酸败的程度与颜色深浅成比例。美国油化学家协会委员会建议，使用罗维邦(Lovibond)色调计和玻璃颜色标准法来测定颜色的深浅。

(2) 测定氧化生成的醛含量

各种测定醛含量的方法都可使用。较简单的方法，用亚硫酸氢钠滴定油脂酸败产生的醛，根据醛的含量来评估酸败的程度。

(3) 加速试验法

这种试验法通称通气法或Swift稳定性试验。被试验样品保持在97.8°C下恒温，通入标准的空气流。随时取样，用感观法或化学分析法，评估其酸败的程度，直至其过氧化物量达到给定的标准。在另一些试验中，温度保持在100°C下，达到给定的酸败过程中所需的时间只有上述试验40％左右。

2. 薄层色谱法

测定叔丁基对羟基茴香醚(BHA)、2,6－二叔丁基对甲酚和没食子酸烷基酯的存在和浓度，通过前后浓度的对比，评估酸败的程度。在测定时，将样品与重氮化对硝基苯胺作用，添加无水硫酸钠，得沉淀产物，然后，用石油醚加溶，最后用乙腈萃取。所得样品，在硅胶层析板上展开，用石油醚－苯－乙酸作展开剂，再进行测定。这种方法可证实2μg的BHA，4μg的BHT，1μg的没食子酸烷基酯。

3. 耗氧量的测定法

使用Warburg恒容呼吸计，测定有抗氧化剂和无抗氧化剂样品的耗氧量，可测量出

氧化作用的速度和诱导期的长短。大量耗氧开始的时刻，即表明诱导期的结束。这方法已被应用于测定抗氧化剂效率、过氧化物的浓度、诱导期的长短等。

4. 光谱法

紫外光谱分析可用于鉴定不饱和双键，不饱和共轭体系的脂肪酸在230～375nm，不饱和双烯在234nm，不饱和三烯在268nm有特征吸收。红外吸收光谱也有一些应用，在氧化过程中空间异构体的变化在3.0，6.0和10.0μm谱带上有响应;一些烷基氢过氧化物在11.4～11.8μm范围有弱的吸收。

第三节　抗氧化剂的选择和分类

(一) 抗氧化剂的选择

理想的抗氧化剂应符合下列的条件:

① 在较宽广的pH值范围内有效，微量或少量的存在，即有较强的抗氧化作用。

② 无毒或低毒性。在规定用量范围内可安全使用。

③ 稳定性好，在贮存和加工过程中稳定，不分解和不挥发，能与产品的其他原料配伍，与包装容量不发生任何反应。

④ 在产品被氧化的相(油相或水相)中溶解，本身被氧化后的反应产品无色，无气味不会产生沉淀。为防止油脂或水油乳液氧化，选用油溶性抗氧化剂，但经常是复配使用。

⑤ 容易制取，生产成本适宜。

单一的抗氧化剂要想全部满足上述条件是很困难的，因此，一般采用复配办法来解决。产品的基质不同，抗氧化剂的有效性会改变。产品所含油脂和油类也决定抗氧化剂的选择，例如，酚类的抗氧化剂(如愈创树脂和安息香)对动物脂肪最有效，而从植物油提取的生育酚则无效。柠檬酸、磷酸和抗坏血酸对植物油有效。生育酚对抑制白矿油氧化很有效。抗氧化剂的选择是较复杂的问题，一般是通过配方实践后，进行确定或验证。

(二) 抗氧化剂的分类

抗氧化剂可按溶解性(见表1－8－1)和所属化合物类型分类(见表1－8－2)。

表 1-8-1　　化妆品抗氧化剂按溶解性分类及增效体系[1]

水溶性抗氧化剂		
亚硫酸钠	丙酮合焦亚硫酸钠	硫甘油
亚硫酸氢钠	甲醛合次硫酸氢钠	硫山梨醇
焦亚硫酸钠	抗坏血酸	巯基乙酸
硫代硫酸钠	异抗坏血酸	半胱盐酸
油溶性抗氧化剂		
抗坏血酰棕榈酸酯	正二氢愈创酸	α－生育酚
氢醌	2,6－二叔丁基对甲酚(BHT)	苯基－α－萘基胺
没食子酸丙酯	叔丁基对羟基茴香醚(BHA)	卵磷脂

续表

增效体系		
抗氧化剂	抗氧化剂质量分数/%	增效剂
没食子酸丙酯	0.005～0.15	柠檬酸和磷酸
α－生育酚	0.01～0.1	柠檬酸和磷酸
正二氢愈创酸(NDGA)	0.001～0.01	抗坏血酸、柠檬酸、磷酸 (w=25.5%NDGA)和BHA
氢醌	0.05～01	卵磷脂、柠檬酸、磷酸、BHA、BHT
2,6－二叔丁基对甲酚(BHT)	0.005～0.01	柠檬酸、磷酸、卵酸脂、BHT、NDGA
叔丁基对羟基茴香醚(BHA)	0.01	柠檬酸、磷酸，可加至BHT和BHA的2倍质量

表 1-8-2　　抗氧化剂按化合物类型分类(含增效剂)[2]

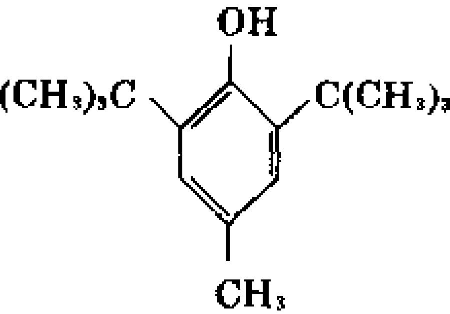
化合物类型	抗氧化剂
酚类化合物	2,6－二叔丁基对甲酚(BHT)、叔丁基对羟基茴香醚(BHA)、正二氢愈创酸(NDGA)、没食子酸酯(棓酸酯)、二苯乙醇酮(安息香)、丙基甲基愈创木醇、铁杉内酯、降铁杉内酯、天然生育酚
醌类化合物	氢醌、阿诺克默(Anoxomer)、6－羟基苯并二氢吡喃、7－羟基香豆素
胺类化合物	烷基醇胺、磷脂、萘胺和双胍衍生物、异羟肟酸、葡(萄)糖胺和嘌呤衍生物
有机酸、醇和酯 (酚类抗氧化剂的增效剂)	山梨醇、甘油、丙二醇、己二酸、柠檬酸、酒石酸、马来酸、抗坏血酸;葡糖酸、乌头酸、衣康酸、葡糖醛酸、半乳糖醛酸和它们的酯和盐
无机酸和盐 (酚类抗氧化剂的增效剂)	各种磷酸和聚磷酸盐
硫的化合物	元素硫、硫代二丙酸、硫代二丙酸二硬脂酸酯、硫代二丙酸二月桂酸酯、半胱氨酸、蛋氨酸、亚硫酸盐、硫尿、谷胱甘肽、秋兰姆(TMTD)、二硫代氨基甲酸盐

第四节　抗氧化剂的种类

一、酚类抗氧化剂[3]

1. 2,6－二叔丁基对甲酚(Butylated hydroxytoluene, 或2,6－Di－*tert*－butyl－*p*－cresol,简称BHT)[4]

结构式　$C_{15}H_{24}O$



M_r: 220.36

物理和化学性质　无色晶体或白色结晶性粉末，几乎无臭和无味。熔点69.7°C，沸点265°C(101.325kPa)，相对密度(20°/4°C)1.084，折光指数(75°C)1.4859。它具有很好的热稳定性，不溶于水、甘油和丙二醇。在下列溶剂的溶解度(以质量分数计)：乙醇25%(25°C)，已二酸二异丁酯40%(25°C)，油酸单甘油酯15%(25°C)，花生油30%(25°C)，棉籽油30%(25°C)，玉米油30%(25°C)，椰子油30%(25°C)，豆油30%(25°C)，猪脂40%(50°C)，黄凡士林40%(50°C)，石蜡60%(60°C)，白矿油5%(25°C)。

质量指标见表1－8－3。

表 1-8-3　质量指标

指　标	GB1900－80	FAO/WHO(1983)
含量w/%	—	>99.0
熔点t/°C	69.0～70.0	—
水分w/%	<0.1	—
灼烧残渣w/%	<0.01	<0.005
硫酸盐(以SO_4计)w/%	<0.002	—
重金属(以Pb计)w/%	<0.0004	<10mg/kg
砷(以As计)w/%	<0.0001	<3mg/kg
游离酚(以对甲酚计)w/%	<0.02	—
凝固点t/°C	—	>69.2

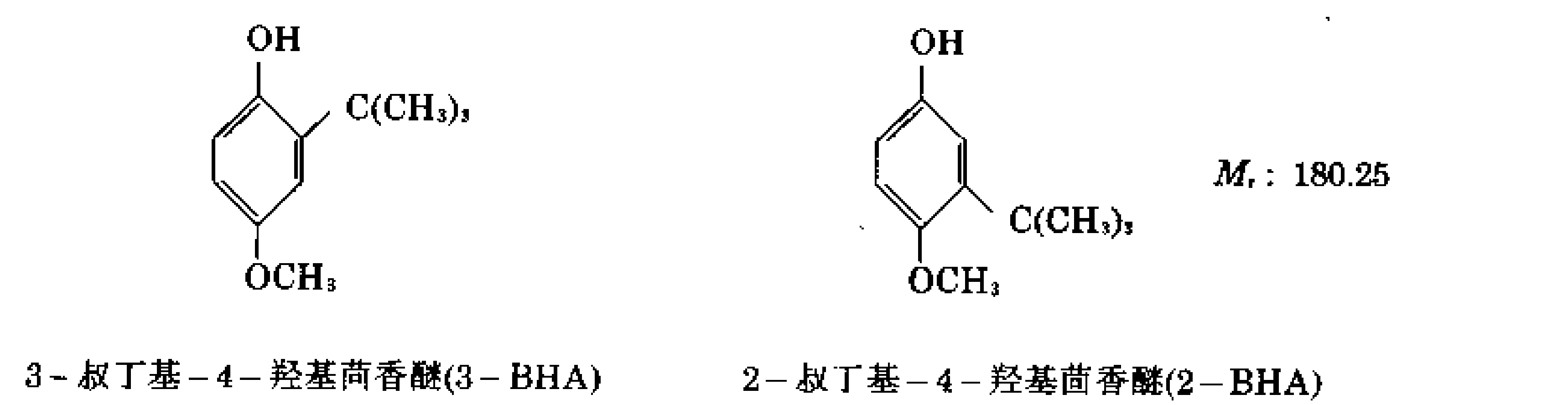
毒理学评价　急性经口毒性：LD_{50}(鼠)1.7～1.97g/kg。LD(致死量，猫)0.94～2.1g/kg，LD(兔)2.1～3.2g/kg，LD(豚鼠)10.7g/kg。GRAS(FDA. § 182.3173，1985)(一般公认为安全)。ADI 0～0.125mg/kg。人经口每天最高耐受量0.5mg/kg(日本)。慢性经口毒性BHT质量分数为0.2%～1%饲料喂养鼠105天，未见异常。

应用　GB7916—87列为化妆品组分中限用物质，最大允许浓度质量分数为0.15%。一般用量质量分数为0.01%～0.1%柠檬酸、抗坏血酸和EDTA对BHT有增效作用。BHT是最常用的抗氧化剂之一，广泛用于各类油脂和油类。没食子酸酯类对BHT无增效作用。

市售商品　Tenox BHT (Kodak Chemical Co.), Topanol O.OC (ICI), Inol, Inolcp (Shell)。国内生产厂：上海向阳化工厂、辽阳滨河化工厂。

2. 叔丁基对羟基茴香醚(*tert*－Butyl－4－hydroxganisde, 或Bulylated hydroxyanisole, 简称BHA)[4]

结构式　$C_{11}H_{16}O_2$



3－叔丁基－4－羟基茴香醚(3－BHA)　　2－叔丁基－4－羟基茴香醚(2－BHA)

物理和化学性质　BHA主要是由3－BHA和2－BHA两种异构体组成，市售BHA中两者的混合的比例3－BHA：2－BHA＝95～98：5～2，但抗氧化效力最高的比例为3－BHA：2－BHA＝1.5～2.1：1。市售的BHA是无色至浅黄色蜡状固体。熔程48～63°C，沸点264～270°C(97.709kPa)，略有酚类的特殊气味。对热相当稳定，在弱碱条件下不容易破坏，遇铁等金属会着色，光照也会引起变色。不溶于水，在下列物质的溶解度(以质量分数计)：甘油1％(25°C)，乙醇50％(25°C)，己二酸二异丁酯60％(25°C)，丙二醇70％(25°C)，油酸单甘油酯50％(25°C)，椰子油40％(25°C)，棉籽油30％(25°C)，玉米油40％(25°C)，花生油40％(25°C)，豆油50％(25°C)，猪脂50％(50°C)，黄凡士林50％(50°C)，石蜡60％(60°C)，白矿油5％(25°C)。

3－BHA的抗氧化效果比2－BHA强1.5～2倍，两者合用有增效作用。混合用量质量分数为0.02％比0.01％的抗氧化效果增加10％。用量质量分数超过0.02％，效果反而下降。见表1－8－4。

表 1-8-4　　质量指标

指　标	GB1916　80	FAO/WHO(1982)
总含量w/％	—	≥98.5(其中3－BHA≥85)
熔点t/°C	48～63	—
灼烧残渣w/％	≤0.05	≤0.05
砷(以As计)w/％	≤0.0002	≤3mg/kg
重金属(以Pb计)w/％	≤0.0005	≤10mg/kg
酚类杂质w/％	—	≤0.5

毒理学评价　急性经口毒性：LD_{50}(鼠)2.2～5.0g/kg，LD_{50}(小鼠)2.0g/kg。ADI 0～0.3(FAO/WHO,1987)，GRAS(FDA，§182.3169，1985)。人经口每天最高耐受量0.5mg/kg体重。有报道，当用含BHA质量分数为2％的食物喂大鼠时，有34.6％的雄鼠和29.4％的雌鼠患癌症，因此，国家限制使用BHA作食品添加剂。

应用　GB7916—87规定最大允许用量质量分数为0.15％。一般建议用量质量分数为0.005％～0.01％。单独使用抗氧化效力较没食子酸酯类小，但它们能形成十分有用的增强混合物，例如(以质量分数计)：20％BHA，6％没食子酸丙酯，4％柠檬酸和70％丙二醇是食品工业和化妆品工业较通用的抗氧化剂，混合物含量的质量分数为0.025％具有较好的抗氧化效力。BHA和十八烷基胺、三异辛基胺和脯氨酸有增效作用。BHT对BHA没有增效作用。

市售商品　Embanox 2、3、4、5、6(Rhone－Poulenc)，Tenox PG (Eastman)。国内生产厂：上海试剂二厂、上海益民食品四厂。

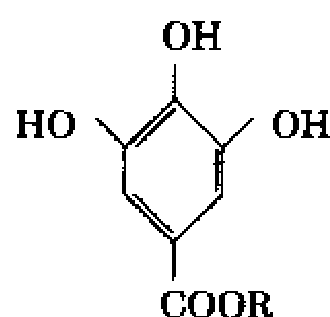
3. 没食子酸酯(Ester of gallic acid，或Ester of 3,4,5－tri－hydroxybenzoic acid)[6~7]

结构式　丙酯　$C_{10}H_{12}O_5$　M_r：212.21

异戊酯　$C_{12}H_{16}O_5$　M_r：240.3

辛酯　$C_{15}H_{22}O_5$　M_r：282.34

月桂酯　$C_{19}H_{30}O_5$　M_r：338.45





3,4,5－三羟基苯甲酸酯(或称棓酸酯)

物理和化学性质　没食子酸酯是一类重要的抗氧化剂。没食子酸丙酯已被大多数国家批准可用作食品添加剂，其甲酯、乙酯、丙酯、异戊酯、辛酯和月桂酯已在化妆品中使用。没食子酸本身也是很有效的抗氧化剂，但由于在痕量铁存在时转变成蓝色，故较少使用。各种没食子酸酯类的性质和质量指标见表1－8－5。没食子酸类在一些油类中的溶解度见表1－8－6。

表 1-8-5　　各种没食子酸酯的性质和质量指标

酯类	没食子酸丙酯		没食子酸异戊酯	没食子酸辛酯	没食子酸月桂酯
性状	白色至淡黄褐色结晶性粉末，无臭，略有苦味，耐热性较好		白色至浅棕黄色结晶固体，无臭，味微苦	白色至奶白色固体，无臭，味微苦	白色至奶白色固体，无臭，味微苦
熔程t/°C	146～150		140～145	99～102	95～98
溶解性	难溶于水，易溶于热水，易溶于乙醇、乙醚、丙二醇、乙酸乙酯、植物油和动物油脂		不溶于水，易溶乙醇、蓖麻油	不溶于水，易溶于乙醇、乙醚和丙二醇	不溶于水，易溶于乙醇、乙醚、丙酮、丙醇，微溶于氯仿和苯
质量指标	GB3263—82	FAO/WHO,1983	FAO/WHO,1977	FAO/WHO,1977	FAO/WHO,1977
含量(干基)w/%	98～102	98.0～102.5	…	≥98.5	≥98.5
氯化有机物含量(以Cl计)/mg·kg^{-1}	--	≤100	≤100	≤100	≤100
游离酸(以没食子酸计)w/%	—	≤0.5	≤0.5	≤0.5	≤0.5
干燥失重w/%	≤0.5	≤1	≤0.5	≤0.5	≤0.5
硫酸盐灰分w/%	≤0.1 (灼烧残渣)	≤0.1	≤0.05	≤0.05	≤0.05
砷(以As计)w/%	≤0.0003	≤3mg/kg	≤3mg/kg	≤3mg/kg	≤3mg/kg
重金属(以Pb计)w/%	≤0.01	≤30mg/kg	≤30mg/kg	≤30mg/kg	≤30mg/kg
铅含量/mg·kg^{-1}	—	≤10	≤10	≤10	≤10
熔点t/°C	98～102	—	—	—	—

在没食子酸酯中应用较广的是没食子酸丙酯(简称PG)，其热稳定性较好，在油中加热227°C，1h仍不会分解。在各种溶剂中的溶解度(以质量分数计)：水＜1%(25°C)、5%(95°C)，乙醇60%(25°C)，乙酸乙酯60%(25°C)，丙二醇30%(25°C)，油酸单甘油酯10%(25°C)，玉米油10%(25°C)，棉籽油10%(25°C)，红花油5%(25°C)，豆油

表 1-8-6　　没食子酸酯在各种油中的溶解度(20°C)

	杏仁油w/%	蓖麻油w/%	白矿油w/%	花生油w/%
没食子酸	—	—	—	0.01
没食子酸甲酯	0.30	—	—	—
没食子酸乙酯	0.40	—	—	0.01
没食子酸丙酯	2.25	22.0	0.5	0.05
没食子酸辛酯	3.00	18.0	0.005	0.30
没食子酸月桂酯	3.50	21.0	0.01	0.40

10%(25°C)，猪脂5%(50°C)。没食子酸丙脂抗氧化作用比BHA和BHT强。0.1%没食子酸丙酯对猪脂抗氧化作用相当于10～30倍用量的二苯乙醇酮(苯偶姻)的作用。0.01%没食子酸丙酯的存在可使猪脂保存期增加10倍。在比较二氢愈创酸(NDGA)、没食子酸丙酯、苯基氢醌、α－生育酚和它们与柠檬酸、d－异抗坏血酰棕榈酸酯及卵磷脂的增效复配作用时(使用基质：油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯和蒸馏猪脂的酯类)，正二氢愈创酸和没食子酸丙酯的抗氧化活性优于其他抗氧化剂，柠檬酸对其增效作用最强。也有些研究结果表明，对植物油类的防腐和稳定作用，没食子酸丙酸质量分数为0.01%～0.1%的活性优于相同剂量的NDGA、生育酚、愈创树脂、芝麻酚、卵磷脂或氢醌。在BHT存在时，没食子酸丙酯的抗氧化作用更强。

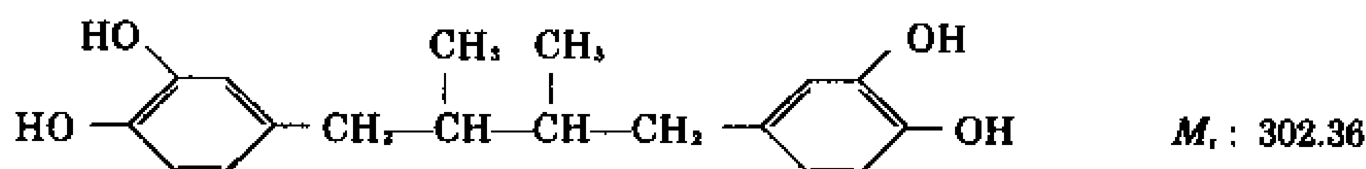
毒理学评价　ADI　0～0.2mg/kg(没食子酸丙酯、辛酯、月桂酯总和，FAO/WHO，1985)。GRAS(FDA，§ 184.1660，1985)。没食子酸：急性经口毒性LD_{50}(小鼠)>0.5g/kg，皮下注射毒性LD_{50}(鼠和豚鼠)3.5～3.8g/kg，静脉注射致死量LD(兔)3.32g/kg。没食子酸丙酯：急性经口毒性LD_{50}(鼠)3.8g/kg。人每天可接受的摄入量估计最高为0.2mg/kg。没食子酸丙酯的毒性比没食子酸低得多。质量分数为10%丙酯的丙二醇与去毛豚鼠接触48h，或与人皮肤接触24h，均无刺激作用，而质量分数为10%没食子酸丙二醇溶液产生红斑。

应用　GB7916—87将没食子酸丙酯列为化妆品组分限用物质，最大允许浓度质量分数为0.1%。一般与BHT、BHA和柠檬酸等复配使用，起增效作用。没食子酸酯类遇金属易于着色，尤其是遇铁更易变色。一般用量质量分数为0.005%～0.1%。

市售商品　Embanox 3(Rhone－Poulenc), Tenox PG (Eastman), Progallin Me A、P、O、LA、CE (Nipa Lab. Ltd);国内生产厂：上海试剂一厂、上海益民食品四厂。

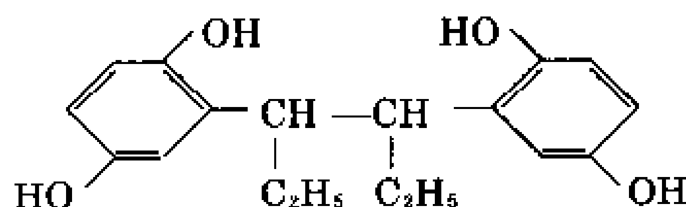
4. 正二氢愈创酸[Nordihydroguaiaretic acid, 或β,γ－dimethyl, α,δ－bis (3,4－dihydrophenyl)butane,简称NDGA]

结构式　$C_{18}H_{22}O_4$

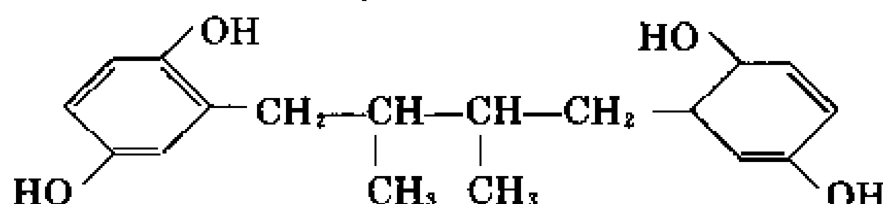


β,γ－二甲基α,δ－双(3,4－二羟苯基)丁烷

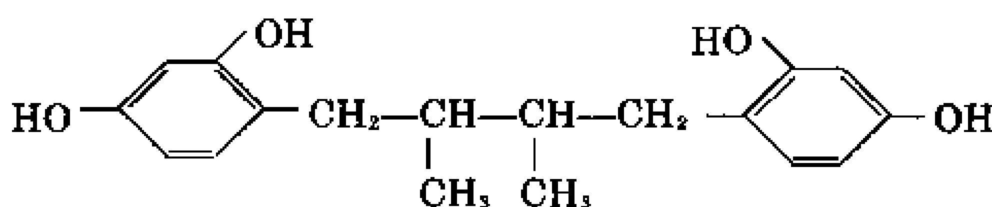
其他与NDGA结构相似和具有同分异构的抗氧化剂:



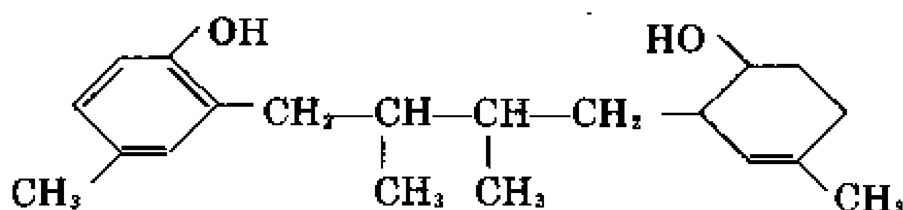
3,4－双(2,5－二羟苯基)－己烷[3,4－*bis*(2,5－dihydrophenyl)－hexane]



β,γ－二甲基α,δ－双(2,5－二羟苯基)－丁烷[β,γ－dimethyl α,δ－*bis*
(2,5－dihydroxyphenyl)butane]



β,γ－二甲基α,δ－双(2,4－二羟苯基)－丁烷[β,γ－dimethyl α,δ－*bis*
(2,4－dihydroxyphenyl)butane]



β,γ－二甲基α,δ－双(2－羟基－5－甲苯基)－丁烷[β,γ－dimethyl α,δ－*bis*
(2－hydroxy 5－methyl phenyl) butane

物理和化学性质　白色至灰白色结晶性粉末。熔程183～185°C，难溶于水，稍溶于热水，易溶于乙醇、乙醚、甘油、丙二醇。油脂中约溶解0.5%。NDGA在一些溶剂中的溶解度(g/100g溶剂，室温): 植物油1%～2%，氢化油脂1%～2%，猪脂1%～2%，白矿油0.3%～0.5%，丙二醇20%，乙醇25%，水0.008%。抗氧化效果较好，对防霉也有效。与柠檬酸、抗坏血酸合用有增效作用。

NDGA的质量指标(FAO/WHO，1977): 含量质量分数为95%～102%，砷(以As计)≤3mg/kg，铅≤10mg/kg，重金属(以Pb计)≤30mg/kg。

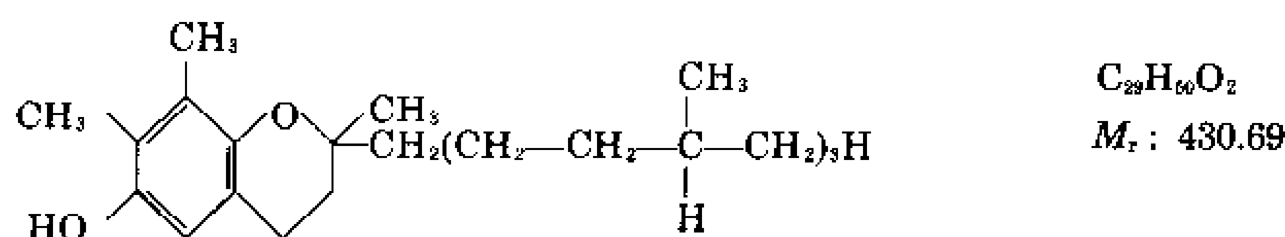
毒理学评价　急性经口毒性: LD_{50}(鼠)2～4g/kg，LD_{50}(豚鼠)0.83g/kg，LD_{50}(猪)0.83 g/kg。腹腔注射LD_{50}(鼠)0.55g/kg。

应用　按日本规定，限用于油及奶油，最大用量为0.1g/kg。美国在1968年后，在食品

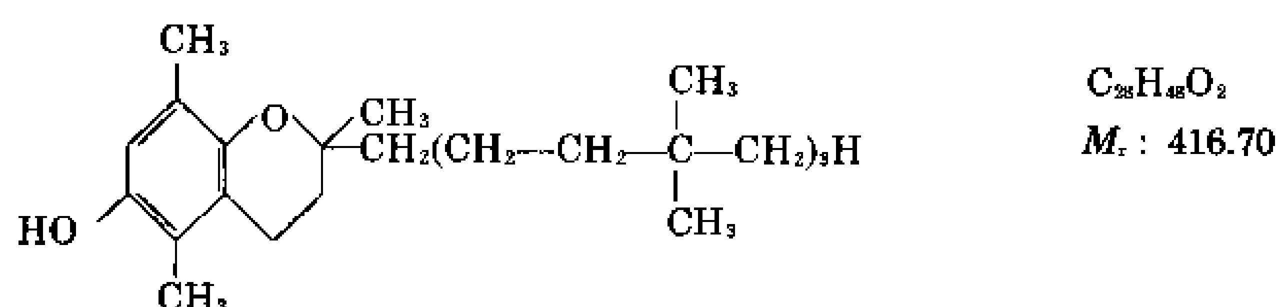
中禁用。化妆品仍可使用。我国GB7916—87对NDGA没有规定。NDGA使用范围质量分数为0.001%～0.01%。加入质量分数为0.75%柠檬酸有增效作用。

5. 生育酚(Tocopherol)[6]

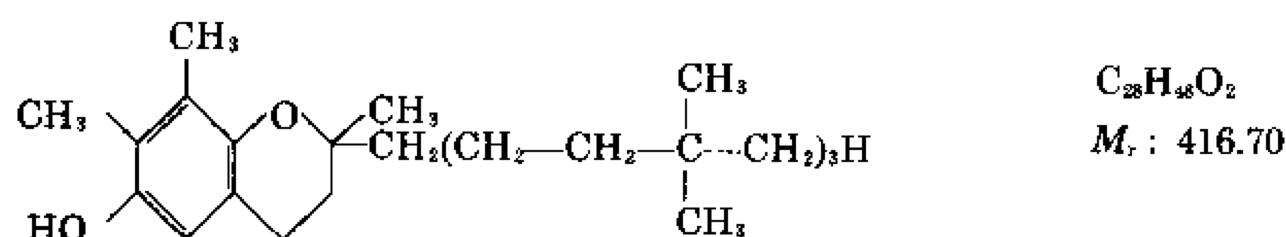
结构式



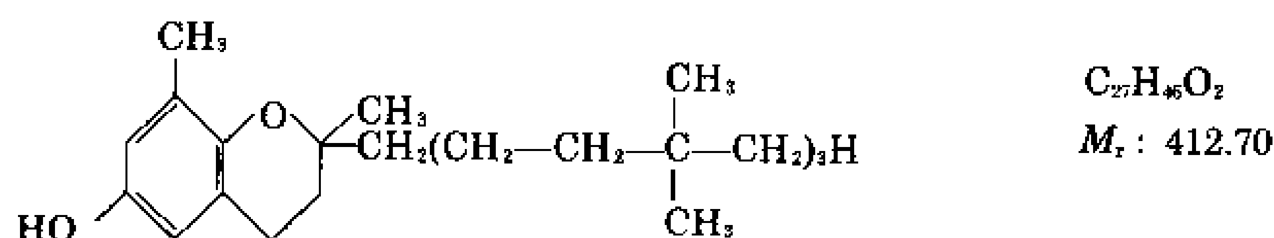
α－生育酚(即维生素E, Alpha－tocopherol)



β－生育酚(Beta－tocopherol)



γ－生育酚(Gamma－tocopherol)



δ－生育酚(Delta－tocopherol)

物理和化学性质　生育酚红色至红棕色粘液，略有气味，不溶于水，溶于乙醇、丙酮和植物油。对热和光照均稳定。在自然界中存在于植物种子内。生育酚是天然油溶性抗氧化剂，以α, β, γ和δ四种型式存在。α－生育酚(即维生素E)广泛用作营养添加剂。β－生育酚存在的浓度太低，无实际意义。γ和δ－生育酚具有较好的抗氧化性质，广泛用作天然的抗氧化剂。

市售的天然生育酚Tenox　GT－1和GT－2抗氧化剂是红色至红棕色粘液，略有香味，溶于动物油脂、植物油、精油、矿物油和乙醇，不溶于水，其组成如表1－8－7。

表 1-8-7

	TenoxGT-1	TenoxGT-2
总生育酚w/%	50	70
植物油w/%	50	30
α-生育酚w/%	9	9
γ-生育酚w/%	32	46
δ-生育酚w/%	13	17
维生素E国际单位IU/g	135	135

柠檬酸和抗坏血酸对生育酚的抗氧化作用有增效作用。如猪脂贮存试验，在室温下，过氧化值达到20毫克当量/kg时经历的天数：氧化剂比较样品约45天，质量分数为0.01%生育酚约210天，质量分数为0.01%生育酚和质量分数为0.005%柠檬酸约300天。除了用作油脂和油的抗氧化剂外，生育酚可用作香精和精油的抗氧化剂，防止香味的改变。例如：一些精油未加生育酚的贮存稳定性(即出现酸气味经历的天数)：柠檬萜烯约18天，柚子油约35天，橙油约86天，柠檬油约15天；添加质量分数为0.025%的生育酚后的贮存稳定性：柠檬萜烯约220天，柚子油约86天，橙油约163天，柠檬油35天。天然生育酚的抗氧化效力比合成生育酚强，同样的稳定性条件下，天然生育酚用量约为合成生育酚的1/2。生育酚耐热性好，220°C加热也不会被破坏，具有耐酸性，但不耐碱的作用。

毒理学评价　一般公认为安全的。绝大多数国家已批准用作食品抗氧化剂。化妆品中也广泛使用。

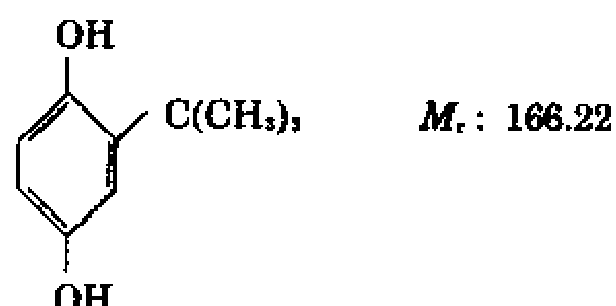
应用　主要用作食品和高级化妆品的抗氧化剂。一般用量(质量分数：按活性物30%计)0.01%～0.1%。

市售商品　Tenox GT-1，GT-2(Eastman)。

二、醌类抗氧化剂

1. 叔丁基氢醌(Tertiary butylhydroquinone，简称TBHQ)[4]

结构式　$C_{10}H_{14}O_2$



物理和化学性质　白色至淡棕色结晶，稍有气味。熔点范围126.5～128.5°C，沸点300°C(101.325kPa)。TBHQ在各种溶剂的溶解度(以质量分数计)：水<1%(25°C)，5%(95°C)，乙醇60%(25°C)，丙二醇30%(25°C)，单油酸甘油酯10%(25°C)，玉

米油10%(25°C),棉籽油10%(25°C),豆油10%(25°C),猪脂5%(50°C)。

TBHQ的抗氧化效力远比PG,BHT,BHA和生育酚强。在Schaal炉试验(即指在63°C下,出现酸败气味所需的天数),质量分数为0.02%BHT为13天,质量分数为0.02%TBHQ为47天,空白对比样品为9天。活性氧法(AOM稳定性,即过氧化物达到70mg/kg所经历的小时数)的结果也相同(表1-8-8)。

表 1-8-8　　各种抗氧化剂AOM稳定性的比较

抗氧化剂 / 试验基质	AOM稳定性(h)					
	无抗氧化剂对比样品	TBHQ/(0.02%)[③]	PG (0.02%)	BHT (0.02%)	BHA (0.02%)	生育酚 (0.02%)
豆油	13.5	53.5	32.5	18	14	—
猪脂[①]	8.8	114.4	62.5	60.6	59.4	35.6
棉籽油	9	34.5	30	12	9	—
乳脂[①]	41.7	250	360	—	175	120
家禽类油脂[①]	5	55	30	20	18	--
棕榈油	54.2	195	190	103	40	85.4[②]

注: ① AOM值为过氧化值达到20mg/kg所经历的时间(h),其余为70mg/kg

② 试验用抗氧化剂生育酚w=0.02%+抗坏血酸棕榈酸酯

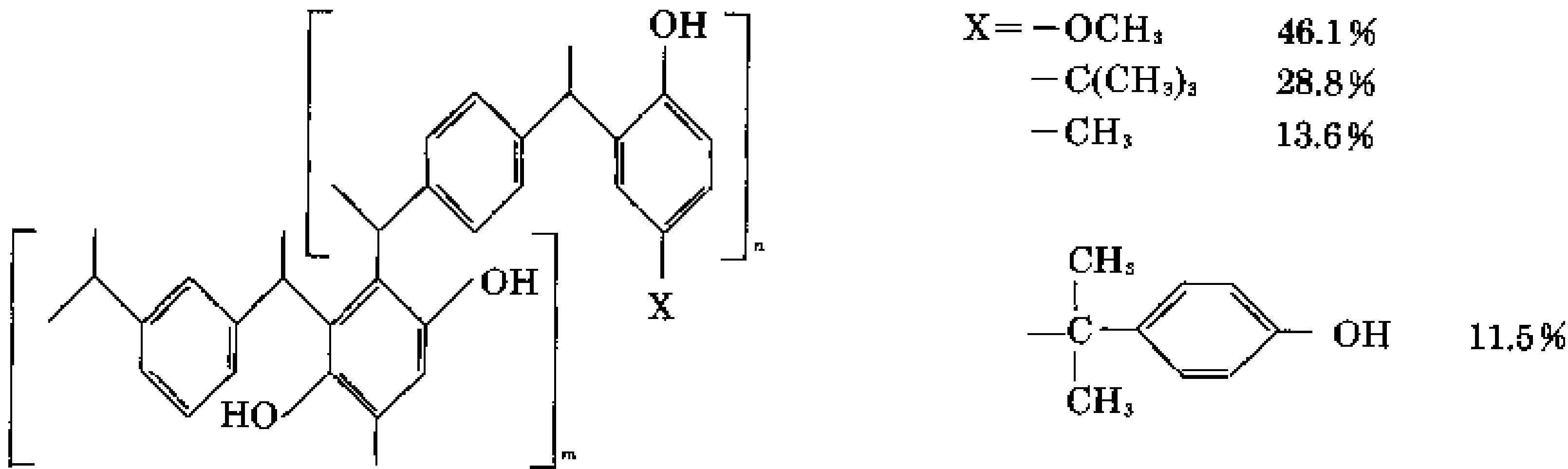
③ 试验用抗氧化剂使用量0.02%指质量分数

应用　美国FDA批准在汽水、人造奶油和果品中应用,最高使用限量质量分数为0.02%(200mg/kg)。美国农业部(USDA)已批准可用于干香肠,肉类、动植油脂、家禽食品,最高使用限量质量分数为0.01%(100mg/kg)。规定不能与没食子酸丙酯复配使用。TBHQ是较新的一种抗氧化剂,欧共体和日本等不少国家暂未批准使用于食品,在化妆品中也无明确的规定。我国GB7916—87只列有氢醌,而无TBHQ。一般用量w=0.01%~0.02%。

市售商品　Tenox TBHQ。

2. 阿诺克索默(Anoxomer)

结构式



M_r: 3800, 式中: m占13.3%, n占86.7%

物理和化学性质　灰白色流动性粉末。不溶于水、甘油和丙二醇,易溶于乙醇和植物油,极易溶于二乙醚、氯仿、苯和丙酮。堆积密度0.5g/ml。

质量指标见表1-8-9。

表 1-8-9　　　　　　　　　　质量指标(FAO/WHO,1982)

含量w/%	>98.0	酚(以特丁基酚计)w/%	19~23
低相对分子质量抗氧化剂w/%	<1.0	酚(以双酚A计)w/%	7~10
(M_r低于500的单体、二聚物、三聚物)	(单量或总量)	酚总量(可滴定酚分子)/mmol·g^{-1}	3.2~3.8
萘类/mg·kg^{-1}	<25	残留二乙烯基苯含量/mg·kg^{-1}	<50
高相对分子质量抗氧化剂w/%	<5.0	残留乙基乙烯基苯含量/mg·kg^{-1}	<100
(M_r大于50000)		二甲苯含量/mg·kg^{-1}	<50
M_r峰值	2900~4000	含水量w/%	<1
酚(以特丁基氢醌计)w/%	11.2~12.9	砷(以As计)含量/mg·kg^{-1}	<3
苯酚(以羟基茴香醚计)w/%	40~43	重金属(以Pb计)含量/mg·kg^{-1}	<10
酚(以对甲酚计)w/%	8~14		

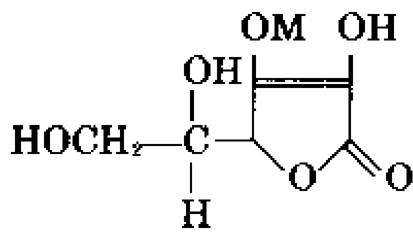
毒理学评价　ADI0~8mg/kg(FAO/WHO,1984)。因属大分子物质，无法被消化器官吸收，故对人体毒性极低。GRAS(FDA，§　172.105,1985)。

应用　可广泛用于各种油脂和含油食油，也开始应用于化妆品。一般用量质量分数为0.005%~0.01%。

三、其他类型的抗氧化剂

1. 抗坏血酸类抗氧化剂(又名维生素C)

结构式



抗坏血酸及其盐

M=—H　抗坏血酸(Ascorbic acid),$C_6H_8O_6$

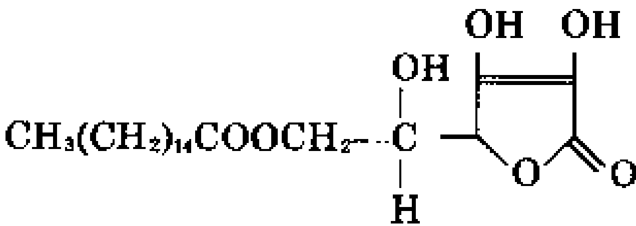
M_r: 176.14

M=—Na抗坏血酸钠，$C_6H_7NaO_6$

M_r: 198.11

M=—$\frac{1}{2}$Ca抗坏血酸钙，$C_{12}H_{14}CaO_{12}\cdot 2H_2O$

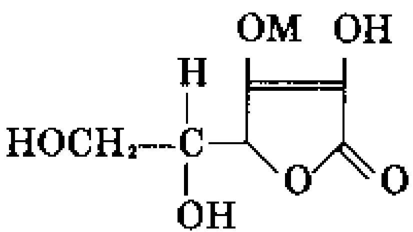
M_r: 426.35



$C_{22}H_{38}O_7$

M_r: 414.55

抗坏血酰棕榈酸酯(Ascorbyl palmitale)



M=—H　异抗坏血酸,$C_6H_8O_6$,

M_r: 176.14

M=—Na异抗坏血酸钠，$C_6H_7NaO_6\cdot H_2O$

M_r: 216.13

异抗坏血酸及其盐

物理和化学性质见表1－8－10。

表 1-8-10　　　　物理和化学性质

	抗坏血酸钙	抗坏血酰棕榈酸酯	异抗坏血酸	异抗坏血酸钠
性状	白色至浅黄色，结晶粉末，无臭，溶于水，难溶于乙醇，不溶于乙醚。w=10%水溶液，pH值6.0～7.5	白色或黄白色粉末，略有柑桔气味，极易溶于水、植物油，易溶于乙醇。熔点107～117℃。溶解度(w/%)：花生油0.09%，棉籽油0.05%，热稳定性较抗坏血酸高	白色至浅黄色结晶或结晶性粉末，无臭，味酸。光照下逐渐变黑。在空气中相当稳定，但其水溶液中，在有空气、微量金属、光和热存在下会变质。极易溶于水(40g/100ml)，溶于乙醇(5g/100ml)，不溶于乙醚和苯	白色或黄白色结晶粉末或颗粒，其干燥状态于空气中相当稳定，但在溶液中，在有空气、微量金属、光和热存在下会变质。易溶于水(17g/100ml)，不溶于乙醇。w=2%水溶液pH值为6.5～8.0
质　量　指　标	FCC,1981	FAO/WHO,1977	FAO/WHO,1977	FAO/WHO,1977
含量w/%	≥98.0	≥95.0	≥99.0	≥98.0
比旋光度$[\alpha]_D^{20}$/°	+95～+97①	+21～24	－16.5～－18.0	+95.5～+98.0
硫酸盐灰分w/%	—	≤0.1	≤0.3	—
干燥失重w/%	—	≤2.0	≤0.4	≤0.25
砷(以As计)含量/mg·kg^{-1}	—	≤10	≤3	≤3
铅含量/mg·kg^{-1}	—	—	≤10	≤10
重金属(以Pb计)含量/mg·kg^{-1}	≤10	≤10	≤20	≤20
草酸盐试验	阴性	—	—	阴性
氟化物含量/mg·kg^{-1}	≤10	—	—	—
水溶液pH值(w=10%)	6.0～7.5①	—	—	5.5～8.0

① 非质量指标，仅列出比较数据

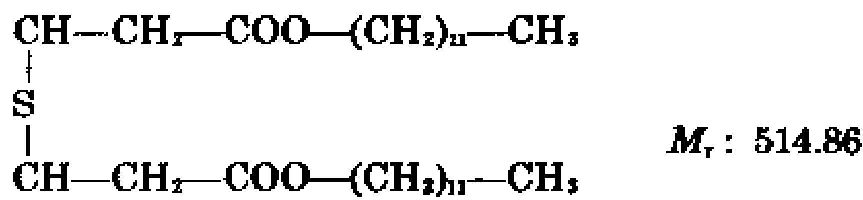
毒理学评价　抗坏血酸钙：ADI不作规定(1985)，GRAS(FDA，§182.3189,1985)。抗坏血酰棕榈酸酯：ADI 0～1.25mg/kg (FAO/WHO,1985),GRAS (FDA §182.3149,1985)。异抗坏血酸及其钠盐：ADI 0～5mg/kg (FAO/WHO,1985), GRAS(FDA，§182.1041, 1985)。LD_{50}(经口，大鼠)18g/kg。

应用　抗坏血酸和异抗坏血酸主要用作抗氧化增效剂，终止游离基的氧化过程。与卵磷脂和生育酚复配时，有增效作用。较常用于永久性染发剂的染料中间体的基质作抗氧化剂用，一般与亚硫酸钠复配使用。抗坏血酸的生理活性较异抗坏血酸强20倍，然而，抗氧化作用异抗坏血酸较强，价格也较廉，但耐热性差。一般用量质量分数为0.1%～0.5%。

市售商品　国内生产厂：山西太原制药厂、河北石家庄制药厂、北京制药厂、东北制药总厂、陕西西安制药厂，江苏南京制药厂、上海第二制药厂、北京化工厂、天津化学试剂一厂等。

2. 硫代二丙酸二月桂酯(Dilauryl thiodipropionate)

结构式 $C_{30}H_{58}O_4S$



物理和化学性质 白色絮片状结晶或粉末，有特殊甜味，类酯气味。密度(固体，25°C)0.975g/cm³，熔点40°C，皂化值205～215。不溶于水，在60～80°C水中的溶解度0.1g/100g溶剂。20°C时的溶解度(g/100g溶剂)：丙酮20，四氯化碳100，苯133，石油醚40，甲醇9.1。其质量指标(FAO/WHO,1977)：含量质量分数≥99.0%，酸度(以硫代二丙酸计)质量分数≤0.2%，砷(以As计)≤3mg/kg。

毒理学评价 经口急性毒性：LD_{50}(鼠)>2500mg/kg。ADI 0～3mg/kg(FAO/WHO,1985),GRAS(FDA, § 182.3280,1985)。

应用 主要用作辅助抗氧化剂，按美国规定最大使用量质量分数为0.02%(以油脂含量计)。

市售商品 Evanstab 12 (Evanschemetics)。国内生产厂：天津市力生化工厂。

四、复配型化妆品抗氧化剂

1. Tenox系列化妆品抗氧化剂

表 1-8-11 Tenox系列化妆品抗氧化剂(Eastman Chemical Co.)[4]

商品名		Tenox 2	Tenox 4	Tenox 4B	Tenox 6	Tenox 20B	Tenox 22	Tenox 25	Tenox 26
最高允许使用量w/%(对油分的质量)	FDA	0.076	0.05	0.1	0.076	0.1	0.076	0.10	0.076
	USDA	0.05	0.05	0.05	0.076	0.05	0.05	0.10	0.076
组成 w/%	叔丁基对羟基茴香醚(BHA)	20	20	20	10	—	20	—	10
	2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)	—	20	—	10	—	—	10	10
	叔丁基氢醌(TBHQ)	—	—	—	—	20	6	10	6
	没食子酸丙酯(PG)	6	—	—	6	—	—	—	—
	柠檬酸	4	—	—	6	3	4	3	6
	植物油	—	60	80	28		—	31	28
	单油酸甘油酯		—	—	28	—	—	31	28
	丙二醇	70	...	—	12	77	70	15	12
	乙醇(未变性)	—	—	—	—	—	—	—	
典型性质	颜色	无色至淡草色	浅稻草色	浅琥珀色	金棕色	浅琥珀至金棕色	浅琥珀至金棕色	金棕色	金棕色
	粘度/mPa·s(约25°C)	95	61	69	333	120	91	190	235
	相对密度(20°/20°C)	1.064	0.942	0.951	1.008	1.047	1.054	0.938	0.997
	油脂溶解性	好	极好	极好	极好	极好	好	极好	极好
	对植物油抗氧化作用	很好	好	好	很好	极好	很好	极好	很好
	工艺性能	很好	极好	极好	很好	好	很好	极好	很好

2. Vyox (Vevy Europe)[8]

化学组成：生育酚、柠檬酸三乙酯和BHA

物理和化学性质　棕色透明液体，略有特征气味。相对密度(20°/20°C)0.940～0.960，酸值≤1。不溶于水，溶于油类。浊点＜+8°C。稳定性好。与酸和碱不配伍。

毒理学评价　腹膜内急性毒性：4.0ml/kg。经口急性毒性：＞5.45mg/kg。皮肤毒性：急性皮肤毒性试验阴性，皮肤致敏试验阴性。慢性经口毒性：重复服用试验，无毒。致突变性试验阴性。无系统的急性和慢性毒性。

应用　一般用量质量分数为0.005%～0.07%。用于化妆品和皮肤药品。

3. Unipherol U－14和Uninox A28T(Induchem)

Unipherol　U－14的组成为酪氨酸硬脂酰酯、豆油磷脂和$DL-\alpha-$生育酚在肉豆蔻酸异丙醇中的溶液。它是高级化妆品抗氧化剂，其用量质量分数为0.5%。

Uninox　A287的组成为BHT、麦芽坯油和天然生育酚在肉豆蔻酸异丙酯中的溶液。它是高级化妆品的抗氧化剂，其用量质量分数为2%。

五、新的化妆品用抗氧化剂

近年来，一些化妆品抗氧化剂不断地出现，它们都是一些复配物和提取物。它们中的大多数已成为专利，被一些化妆品公司所拥有。

① 二羟杨梅黄酮[9]　含有六个羟基的黄酮，据报道是一种有效的抗氧化剂，也是一种紫外线吸收剂。

② 生育酚抗坏血酰磷酸酯[10]　一种药物、化妆品和食品有效抗氧化剂。在专利中，乳液组成(O/W)中含有质量分数为5%抗坏血酸和质量分数为0.10%生育酚抗坏血酰磷酸酯。

③ 聚L－谷氨酸及其盐[11]　一种食品和化妆品有效的抗氧化剂。

④ 马尾藻提取物[12]　一种有效化妆品和食品的抗氧化剂。

⑤ 类黄酮类化合物[13]　化合物包括桑白素、白杨黄素、鸡豆黄素、野漆树苷、橙皮素、新橙皮素黄柏苷和山柰苷等，或含有这些成分的植物提取物。这些物质对抑制油脂和油类的过氧化很有效。桑色素抑制亚油酸过氧化作用的效力与槲皮素(栎精)相近。

⑥ 抗坏血酸酯、生育酚和卵磷脂混合物[14]　这是一种增强型抗氧化体系。由豆卵磷脂10g/kg、生育酚1000mg/kg和500mg/kg抗坏血酰棕榈酸酯组成的混合物是有效油脂抗氧化剂。

⑦ 磷酸甘油酯[15]　由2mg磷酸甘油脂二钠盐和10g三甘醇组成的溶液的抗氧化效力比抗坏血酸和混合的生育酚强。

⑧ 儿茶素[16]　儿茶素可防止光照引起的化妆品变质，它是由茶叶和东方草药提取出来的，含有儿茶素和培儿茶酸等。

参 考 文 献

〔1〕Wilkinson, J.B. et al. eds: Harry's Cosmeticology, 7th Ed., Chemical Publishing Company, Inc., New York, 1982, pp707～728

〔2〕 DeNavarre, M.G. eds: The Chemistry and Manufacture of Cosmetics, Second Edition, Vol.1, D.Van Nostrand Company, Inc., 1962 pp299~314
〔3〕 Michael and IrenAsh: Encyclopedia of Industrial Chemical additives, Vol.1 Chemical publishing Co. New York, N.Y.,1984 PP 67~98
〔4〕 Technical Brochure, Tenox Food－Grade Antioxidants, Eastman Chemical Company, 1992
〔5〕 Technical Brochure, Tenox Natural Tocopherols, Tenox GT－1 and Tenox GT－2, Eastman Chemical Company, 1990
〔6〕 Technical Bulletin, Progallin Antioxidants, Nipa Lab.Ltd., 1990
〔7〕 Technical Bulletin, Nipanox S－I, Nipa Lab.ltd.,1990
〔8〕 Technical Bulletin, Vevy codex 09.0378, Vyox, Vevy Europe, 1992
〔9〕 JP 63,208,506 Nonogawa Shoji YK, Aug.30,1988
〔10〕 JP 63,139,972 Shiseido Co., Ltd; Senju Pharmaceutical Co,Ltd,Jun 11,1988
〔11〕 JP 01, 146, 986 Nonogawa Shoji YK, Jun 8,1989
〔12〕 JP 02,245,087,Taiyo Fishery Co,Ltd (1990)
〔13〕 JP 0305,423,Ichimaru Co Ltd (1991)
〔14〕 EP 326,829,Societe des Produits Nestle (1989)
〔15〕 JP 01,16,890 Shiseido Co Ltd (1989)
〔16〕 JP 02,202,581 Shiseido Co;Ltd (Aug 10,19)

第九章　着色剂和粉剂

化妆品中采用着色剂已有悠久的历史，当人类开始使用化妆品的时候，着色剂(Colorant)和香料也同时被应用于化妆品中。着色剂对化妆品来说是极为重要的，消费者在选购化妆品时是根据视觉、触觉和嗅觉等方面来判断的。化妆品的色泽是视觉方面的重要一环。着色剂主要用于美容化妆品，包括口红、胭脂、眼线液、睫毛膏、眼影制品、眉笔、指甲油及粉末制品、染发制品等。其目的是使肌肤、头发和指甲着色，借助色彩的互衬性和协调性，使得形体的轮廓明朗及肤色均匀，显示容颜优点，弥补容颜局部的缺陷，达到美容的目的。此外，其他类型的化妆品和洗涤用品，为从外观方面吸引消费者，往往也添加少量的着色剂来润饰产品的色泽。尽管有时用量很少，但也是不可缺少的原料。

着色剂应用于化妆品主要是从美容色彩学和心理学两方面进行评价。迄今尚未发现对人体有何好处。相反，若过量或长期使用，反而造成各种累积性的伤害。除一些天然的或惰性的着色剂外，大部分合成着色剂或多或少地对人体都会有不同程度的影响。如今，已引起各国政府的关注，设立专门的机构，使用现代化的检测手段，进行科学的毒理学评价，制定和修改有关法规。例如，美国批准使用的化妆品法定着色剂逐年减少[1]：1959年116种，1960年86种，1967年49种，1977年40种，1986年40种，1989年35种。各国批准使用的法定着色剂清单和限制条件也有区别，我国GB7916—87标准中列出67种化妆品组分中暂用着色剂和允许使用范围及限制条件。

美容术的发展促进了美容色彩学的进步。色彩理论和颜色科学的方法也开始应用到美容化妆品的生产和评定等方面。

第一节　颜色的基本性质

一、颜色的产生[2,3]

颜色是物质的一种性质，它是不能用一个简单的概念加以描述的。颜色科学已成为一门科学——色度学(Colorimetry)，它涉及物理光学、视觉生理、视觉心理和心理物理等交叉研究领域。

颜色的辨认是一种视觉现象，它是人类视网膜的颜色区受到一定波长和强度的辐射能的刺激后所引起的视觉神经的一种感觉，通过这种光波的物理刺激，人的生理系统，而引起人的心理反应。如果没有光的辐射，就不能产生色彩。人的视网膜的颜色区有缺陷(如患有色盲)，也就不会有颜色的心理感受。物理刺激、生理作用和心理反应三者缺一不可。

二、颜色的分类和特性

(一) 非彩色和彩色

颜色可分为非彩色和彩色两大类。非彩色是指白色、黑色和各种深浅不同的灰色。它们可排列成一系列，由白色渐渐到浅灰，再到中灰，再到深灰，直到黑色，叫做白黑系列。白黑系列中由白到黑的变化可以用一条垂直线表示，一端是纯白，另一端是纯黑，中间有各种过度的灰色(图1－9－1)；纯黑是理想的无反射的物体，其光反射率等于0；纯白是理想的全反射物体，其反射率等于100%。在现实生活中，并没有纯白和纯黑的物体。氧化镁只能接近纯白，黑绒接近纯黑。白黑系列的非彩色代表物体的反射率的变化，在视觉上是明度的变化。愈接近白色，明度愈高，反之，愈接近黑色，明度愈低。

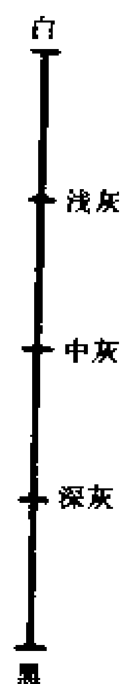


图 1－9－1 白黑系列颜色的变化

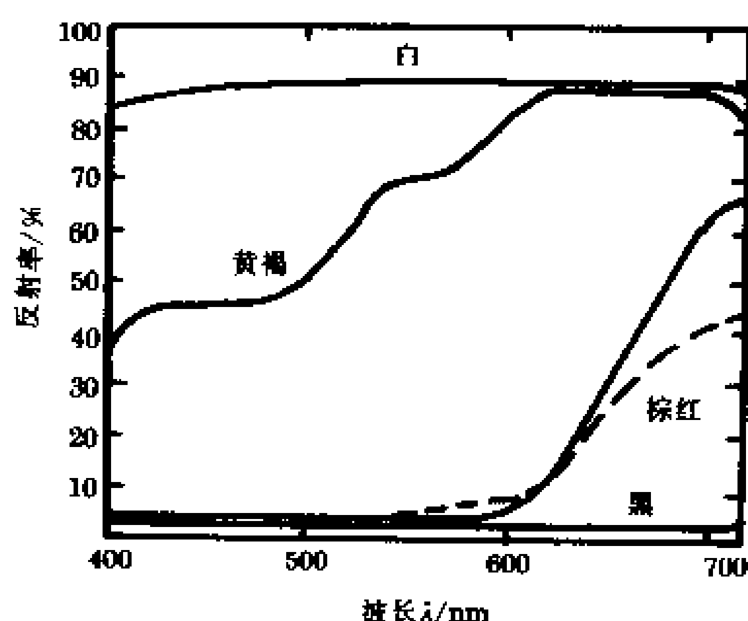


图 1－9－2 不同颜色物体表面对可见光谱的反射率

从图1－9－2可以看出，当物体表面对可见光谱所有波长的辐射的反射率都在80%～90%以上时，该物体为白色，有很高的明度；当其反射率均在4%以下时，该物体为黑色，只有很低的明度。白色、黑色和灰色物体对光谱各波长的反射率没有选择性，它们是中性。

对于光来说，非彩色的白黑变化相应于白光亮度的变化。当白光的亮度非常高时，人眼就感觉到是白色的；当光的亮度很低时，就感觉到发暗或发灰；无光时是黑色的。

明度是人眼睛对物体的明亮感觉，受视觉感受和过去经验的影响。明度(Lightness)和亮度(Brightness)是两个有区别但又有联系的概念。一般，明度的变化相应于亮度的变化，但是两者的关系并不完全固定。若亮度的微小变化达不到人眼的分辨阈限，眼睛就感觉不到明度的变化。这时亮度虽然变化而明度却不变。

(二) 彩色的特性和颜色立体

彩色是指白黑系列以外的各种颜色。在这绚丽多彩的世界里，彩色的种类看起来是无穷无尽的，归类大致可分红、橙、黄、绿、蓝、紫等诸色。它们之间并非都是孤立存在的，各种彩色之间存在着一定的内在联系。彩色具有三种特性：明度、色调、饱和度。

1. 明度(Lightness)

彩色的明度与上述白黑系列所说的明度概念是一致的。彩色光的亮度越高，人眼就愈感觉明亮，或者说有较高的明度。彩色物体表面的光反射率愈高，它的明度就愈高。在图1－9－2中，黄褐色物体表面在光谱的各波长都比红色物体表面反射更多的辐射光，对人眼产生更高的亮度，所以，它比红色物体有更高的明度。

2. 色调(Hue)

色调是彩色彼此相互区分的特性。可见光谱不同波长的辐射在视觉上表现为各种色调，如红、橙、黄、绿、蓝、紫等。光源的色调决定于光源的光谱组成对人眼所产生的感觉。物体的色调决定于光源的光谱组成和物体表面所反射(透射)的各波长辐射的比例对人眼所产生的感觉。例如，在日光下，一个物体反射480～560nm波段的辐射，而相对吸收其他波长的辐射，那么，该物体表面为绿色。人眼睛对不同波长的可见光的感受是不同的，在一个等能光谱上，即在各个波长的单色辐射能量相等的光谱上，人眼感受性的高低程度不同，因此，人眼所看到的等能光谱不同部位的相对明亮程度就有差别。人眼对等能光谱的灵敏度曲线(图1－9－3)实际上是人眼明视觉的等能光谱相对明亮度曲线，简称明视觉曲线[一般用$V(\lambda)$表示]，$V(\lambda)$也称明视觉光谱光效率函数，1933年国际计量委员会采用了$V(\lambda)$函数作为光计量的标准。

彩色的色调的划分没有绝对的界限，从一种色调过渡到另一种色调是连续的。人眼对色调变化的分辨能力在不同波段是不同的。例如在490～600nm可见光的波段，只需有1nm波长差别就能分辨出来，而在可见光波段的两端(即紫色和红色)，要达到5～6nm波长的差别才能感受出颜色的差别。

3. 饱和度[Saturation,也称彩度(Chroma)]

饱和度是指彩色的纯洁性。可见光谱的各种单色光是最饱和的彩色。当光谱色掺人白光成分愈多时，就愈不饱和;当白光成分达到很大比例时，在眼睛看来，它就不再成为彩色光，而成为白光。

物体色的饱和度决定于该物体表面反射光谱辐射的选择性程度。物体对光谱某一较窄波段的反射率很高，而对其他波长的反射率很低或没有反射，表明它有很高的光谱选择性，这一颜色的饱和度就高。在图1－9－2中，红色的光谱反射率曲线比棕红色和黄褐色有更高的选择性，所以，红色有更高的饱和度。愈饱和的颜色和灰色的差别就越大，色彩则更强。

非彩色的白黑系列只有明度的差别，而没有色调和饱和度这两种特性。在彩色系列中可用明度、色调和饱和度三个参数来描述某一彩色的特性。如果用形象的比喻，明度是体现彩色的“量”的不同，色调是体现彩色的“种类”的不同;饱和度是体现彩色“质”(即纯洁度)的不同。

三、颜 色 立 体

明度、色调和饱和度全部可用一个三维空间的枣形立体表示出来，即颜色立体(图1－9－4)。在颜色立体中，垂直轴代表白黑系列明度的变化，顶端是白色，底端是黑色，中间是各种灰色的过渡。色调由水平面的圆周表示，圆周上的各点代表光谱上各种不同的色调(红、橙、黄、绿、蓝、紫)。圆形的中心是中灰色，中灰色的明度和圆周上各种色调的明度相同。从圆周向圆心过渡，表示颜色饱和度逐渐降低。从圆周向上、下和白、黑方向变化也表示颜色饱和度逐渐降低。颜色色调和饱和度的改变不一定伴随明度的变化。当颜色在立体同一平面上变化时，只改变色调或饱和度而不改变明度，但只要颜色离开圆周，它就不是最饱和的颜色。

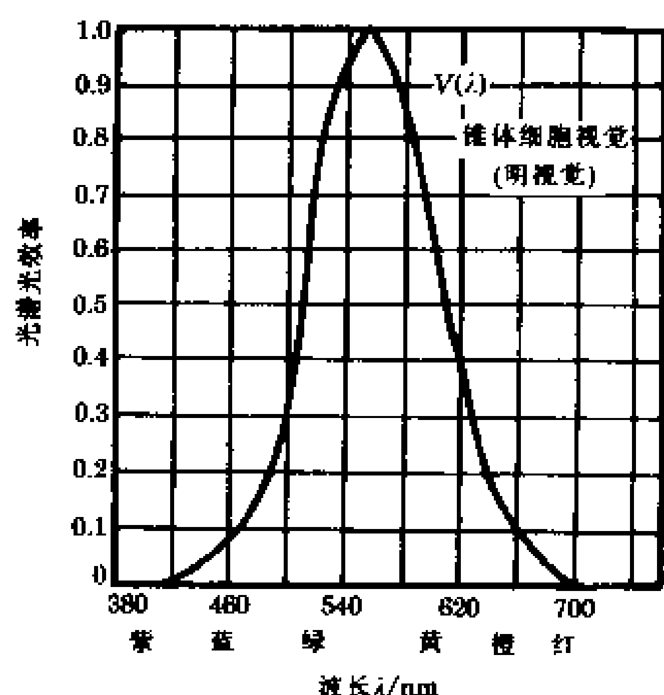


图 1－9－3 明视觉光谱效率曲线

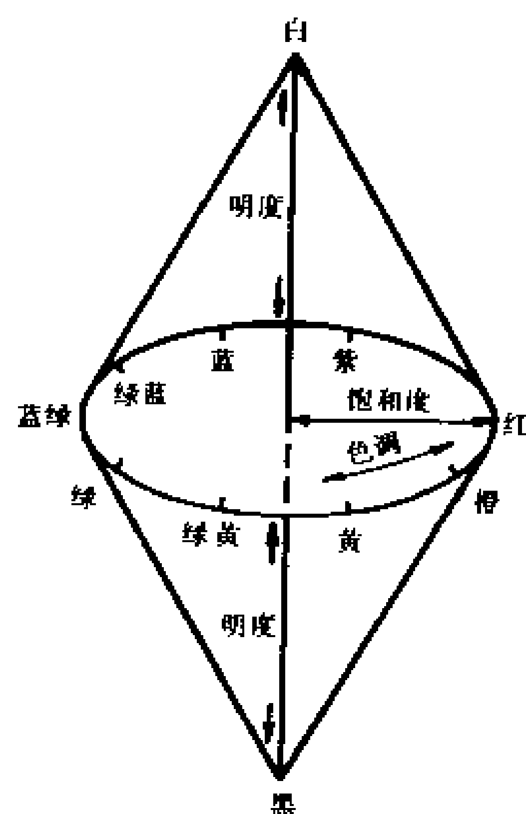


图 1－9－4 颜色立体

这个颜色的枣形立体只是一个理想化的示意模型，目的是为了使人们更容易地理解彩色三特性的相互关系。在真实的颜色关系中，饱和度最大的黄色并不在中等明度的地方，而是在靠近白色明度较高的地方；饱和度最大的蓝色在靠近黑色明度较低的地方。因此，颜色立体中色调圆形平面应该是倾斜的，黄色部分较高，蓝色部分较低；而且该平面圆周上的各种饱和色调离开垂直轴的距离也不一样，某些颜色能达到更高的饱和度，所以，这个圆形平面并不是真正的圆形。目前，实际上应用较广的颜色系统是孟塞尔(Munsell)颜色系统，它能更真实的反映颜色三特性的相互关系。

四、孟塞尔颜色系统[2~4]

1905年，美术家孟塞尔(Musell, A.H.)提出了用一种心理学三维空间的类似球体模型，把各种面色的三种颜色参数，即色调、明度和饱和度，全部表现出来，在立体模型中的每一部位各代表一个特定的颜色，并给予一定的标号，这是从心理学的角度，根据颜色知觉特点所制定的颜色分类和标定表面色方法。

孟塞尔颜色体系是美国目前使用的最重要的色样系统，美国国家标准学会和美国材料测试协会已将其作为颜色标准。日本的颜色标准也是以孟塞尔色系为基础。英国标准学会在标定标准颜料时也用孟塞尔标号。

孟塞尔色系统标准涂制色样分为两组，一组是无光泽色样(约1325片)，另一组是有光泽色样(约1600片)。随着饱和度更高，耐久性更合乎需要的新颜料的出现，这两组色样的数目还在不断地增加。这些标准色样以卡片形式编排在《孟塞尔颜色图册》(共两册)[4]。目前，美国和日本出版的《孟塞尔颜色图册》都是采用孟塞尔新标准系统，它是根据对孟塞尔色样所作的光谱光度测量及视觉实验，重新编排和增补色样，而且，对每一色样都可给出相应CIE1931色度学系统的色度坐标，新标准系统的颜色样品代表在CIE(国际照明委员会)标准光源C照明下可制出的所有表面色(非荧光材料)。

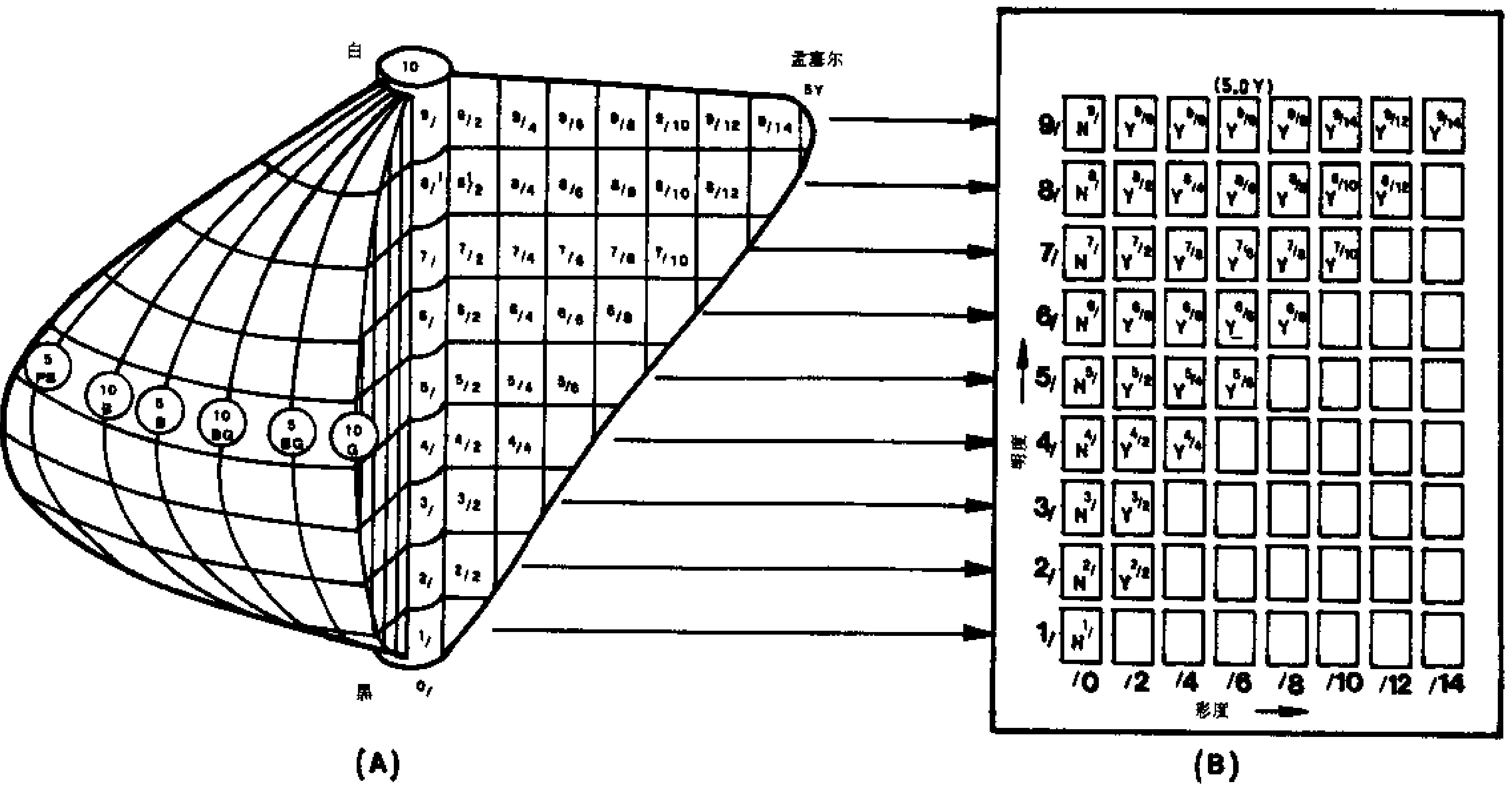


图 1-9-5　孟塞尔颜色立体示意图

(A)—表示颜色立体1/4部分，右边为恒定色调(H值)5Y的剖面，格子的数字为明度/彩度(V/C)值

(B)—相应5.0Y的断面在《孟塞尔颜色图册》中的一页色样排列和编号(H V/C;色调 明度值/彩度)

图 1－9－5孟塞尔颜色立体的中央轴代表无彩色白黑系列中性色的明度等级，白色在顶部，黑色在底部，称为孟塞尔明度值。它把亮度因数等于102的理想白色定为10，而把亮度因数等于0的理想黑色定为0。这样，孟塞尔明度值共分成由0～10共11个在感觉上等距的等级。每一明度值等级都对应于在日光下颜色样品的一定亮度因数。在实际应用中只用1～9明度值。在《孟塞尔颜色图册》中给出的明度值从1.75(亮度因数$Y=2.5\%$)到9.5(亮度因数$Y=90.0\%$)以每0.25明度值为一级的中性色样品。

从中轴向外辐射，一块颜色样品离开中央轴的水平距离代表饱和度的变化，在孟塞尔系统中称为孟塞尔彩度。彩度表示具有相同明度值的颜色离开中性灰色的程度。彩度也分成许多视觉上相等的等级，中央轴上中性色的彩度为0，离开中央轴愈远，彩度数值越大。在《孟塞尔颜色图册》中，一般给出每两个彩度等级为间隔的颜色样品。各种颜色的最大彩度是不一样的。个别最饱和颜色可达到20。例如，蓝色和绿色的颜料的饱和度比红色和黄色的低，因而，达不到高度的彩度。每一色调达到最高彩度值的明度值范围是不同的。如图1－9－5所示，色调5.0Y时，在明度值为9时，其彩度值最大(9/14)。孟塞尔颜色立体是不对称的和不封闭的，随着新的高饱和度颜色的发现会向外扩大。

图1－9－6颜色立体水平剖面上的各方向代表五种主要色调，即红色(R)、黄

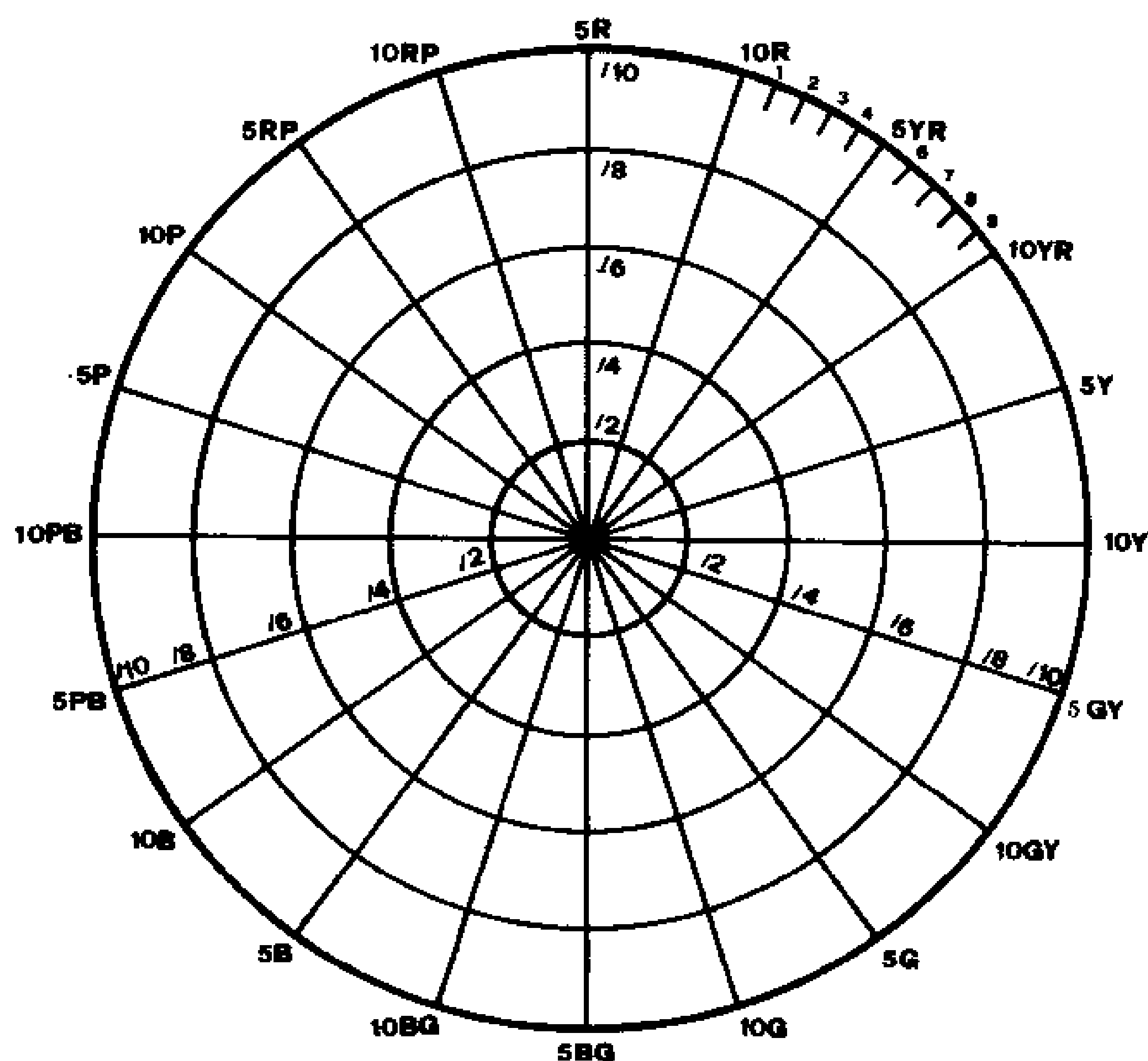


图 1－9－6 孟塞尔颜色立体水平剖面(恒定明度值)

色(Y)、绿(G)、蓝色(B)、紫色(P)。加上由上述五种基本色调组成的中间色调，即黄红色(YR)、绿黄色(GY)、蓝绿色(BG)、紫蓝色(PB)和红紫色(RP)。一共有10种色调。为了对色

调作更细的划分，每一种色调又分成10个等级，从1到10。每种主要色调和中间色调的等级都定为5，在《孟塞尔颜色图册》中，对每种色调都给出2.5，5，7.5，10四个色调等级，全图册共包括40种色调样品。

任何颜色都可以用颜色立体上的色调、明度值和彩度这三项坐标进行标定，并给予一定的标号。标定方法是先写出色调H，然后，写明度值V，在斜线后写彩度C:

$$H\ V/C = \text{色调}\quad \text{明度值/彩度}$$

例如一个10Y8/12标号的颜色，它的色调是黄(Y)与绿黄(GY)的中间色，明度值是8，彩度是12。同时，从这个标号可知，该颜色比较明亮，具有高饱和度的颜色。

对于无彩色的白黑系列的中性色用N表示，在N后给出明度值V，斜线后面不写彩度。

$$N\ V/\ = \text{中性色}\quad \text{明度值/}$$

例如，明度值等于5的中性灰色写作$N5/$。对于彩度低于/0.3的黑、灰、白色通常标定为中性色。

在《孟塞尔颜色图册》中，颜色立体各色调的垂直剖面的颜色样品列入图册的一页，全图册共40页，每页包括同一色调不同明度值和不同彩度的样品。图1－9－5(B)是《孟塞尔颜色图册》中5.0Y色调的一页的颜色样品的示意图。每一样品都标出$H\ V/C$值。

第二节　颜色的测量

颜色的测量方法有仪器测量法和目视匹配方法。仪器测量是利用色度计求得亮度因素Y和色坐标x，y;根据这些参数，利用图册中有关的图和表，可将颜色样品的孟塞尔标号求出。仪器测量法能排除测定者主观因素，较准确地利用色彩的三个参数来描述颜色的差别，对颜色的光测结果，可用数字记录下来。近年来，由于计算技术和传感技术的发展，色度测量及其结果的转换高度自动化，提高了测量的准确度、重现性和运算速度，使仪器测量方法成为现代化颜色分析的不可缺少的手段。但是，由于测量方法需要较昂贵的现代化的仪器设备和具有一定色度学知识的观测者，仪器测量和配色也受到一些限制，此外，人眼有较高的敏锐性，训练有素的观测者往往目测色差感觉还比较大，目视匹配法可补充仪器测量方法的不足，因此，目视匹配法仍有一定的保留价值，目前，颜料色光检验法还是较广泛使用的方法。

一、颜色的仪器测量方法

现代色度学采用CIE(国际照明委员会)所规定的一套颜色测量原理、数据和计算方法，称为CIE标准色度学系统。这一色度学系统以两组基本视觉实验数据为基础。一组数据叫做“CIE 1931标准色度观察者”，适用1°～4°视场的测量。另一组数据叫做“CIE 1964补充标准色度观察者”，适用大于4°视场的颜色测量。按CIE规定，必须在明视觉条件下使用这两类标准观察者的数据。与孟塞尔颜色系统相关的色度学系统是CIE 1931标准色度学系统。

1. 颜色的三刺激值

根据1931CIE－RGB色度系统，众多的彩色中存在着一定规律，每一种颜色都可用三种颜色的等能光谱按不同比例相匹配而成。三种用来产生混合色的红700nm(R)、绿546.1 nm(G)、蓝435.8nm(B)称为三原色。为了匹配某一特定波长的等能光谱色所需三原色的数量$\bar{r}, \bar{g}, \bar{b}$称为光谱的三刺激值。CIE测定了匹配380～780nm等能光谱色的$\bar{r}, \bar{g}, \bar{b}$光谱三刺激值，构成光谱三刺激值曲线。这一组函数叫做“1931 CIE－RGB系统标准色度观察者光谱三刺激值”，列出相应的数据表，绘制出色度图。

2. 1931CIE－XYZ系统和CIE1931色度图

为了避免1931CIE－RGB系统中的$\bar{r}, \bar{g}, \bar{b}$光谱三刺激值和色度坐标出现负值，选用了三个设想的原色(X),(Y),(Z),[(X)代表红原色,(Y)代表绿原色,(Z)代表蓝原色]，用这三种假想原色代替原来(R),(G),(B)三原色。这样改动后色度坐标均为正值。

在色度图中，其坐标以x, y, z表示。

$$x=\frac{x}{x+y+z} \qquad y=\frac{y}{x+y+z} \qquad z=\frac{z}{x+y+z}$$

$$x+y+z=1$$

$z=1-(x+y)$，一般只用x, y作图，构成CIE 1931色度图(图1－9－7)。与其相关有“CIE 1931标准色度观察者光谱三刺激值”表，“CIE 1931色度图光谱轨迹色度坐标值”表。

图1－9－7中x色坐标相当于红原色(X)的比例，y色坐标相当于绿原色(Y)的比例，z值由计算得出$z=1-(x+y)$，z值相当于蓝原色的比例。图中粗弧形曲线是光谱轨迹曲线，光谱轨迹曲线上的数字为迹点相应的波长值(nm)。C点是CIE标准光源C，相当于中午阳光的光色。这样构成CIE 1931色度图。

为了把CIE1931色度图与孟塞尔颜色体系的10种色调连接起来，图1－9－7根据其相应的色坐标把它们用孟塞尔颜色体系的符号标在图上。细弧形曲线是等激发纯度曲线，其标度间隔为20％，离C点越远的曲线所代表的颜色的饱和度越高。C点也相当于颜色三角形的中心，也相当于由三原色各1/3产生等能白光的色坐标(即$x_c=0.3333$, $y_c=0.3333$, $z_c=0.3333$)。任何颜色在色度图中都占一确定的位置。

3. 测量方法

实验工作主要是利用色度计测量和计算出被测样品的x、y色坐标和亮度因数。然后，按下述步骤确定被测样品的孟塞尔颜色体系的标号。例如，被测样品的$Y=19.77$，$x=0.313$，$y=0.500$。

① 由《孟塞尔颜色图册》中“孟塞尔明度值V_y(即V)与亮度因数Y的关系”表内，找出与$Y=19.77$对应的V_y值(即明度值)＝5.00。

② 在《图册》中找出V值＝5.00的，标有孟塞尔颜色系统符号的恒定色调和彩度轨迹图(图1－9－8)；按被测样品的色坐标($x=0.313$, $y=0.500$)在图上标出相应的点s，然后，读出s点相应的恒定色调和彩度轨迹线的色调和彩度值，即色调值$H=5.0$R，彩度值$C=11.7$。

③ 被测样品的孟塞尔标号应为5.0R 5/11.7。

④ 从《图册》找出5.0R页，再找出5.0R 5/10的标准样品进行对照测量，进行核对。

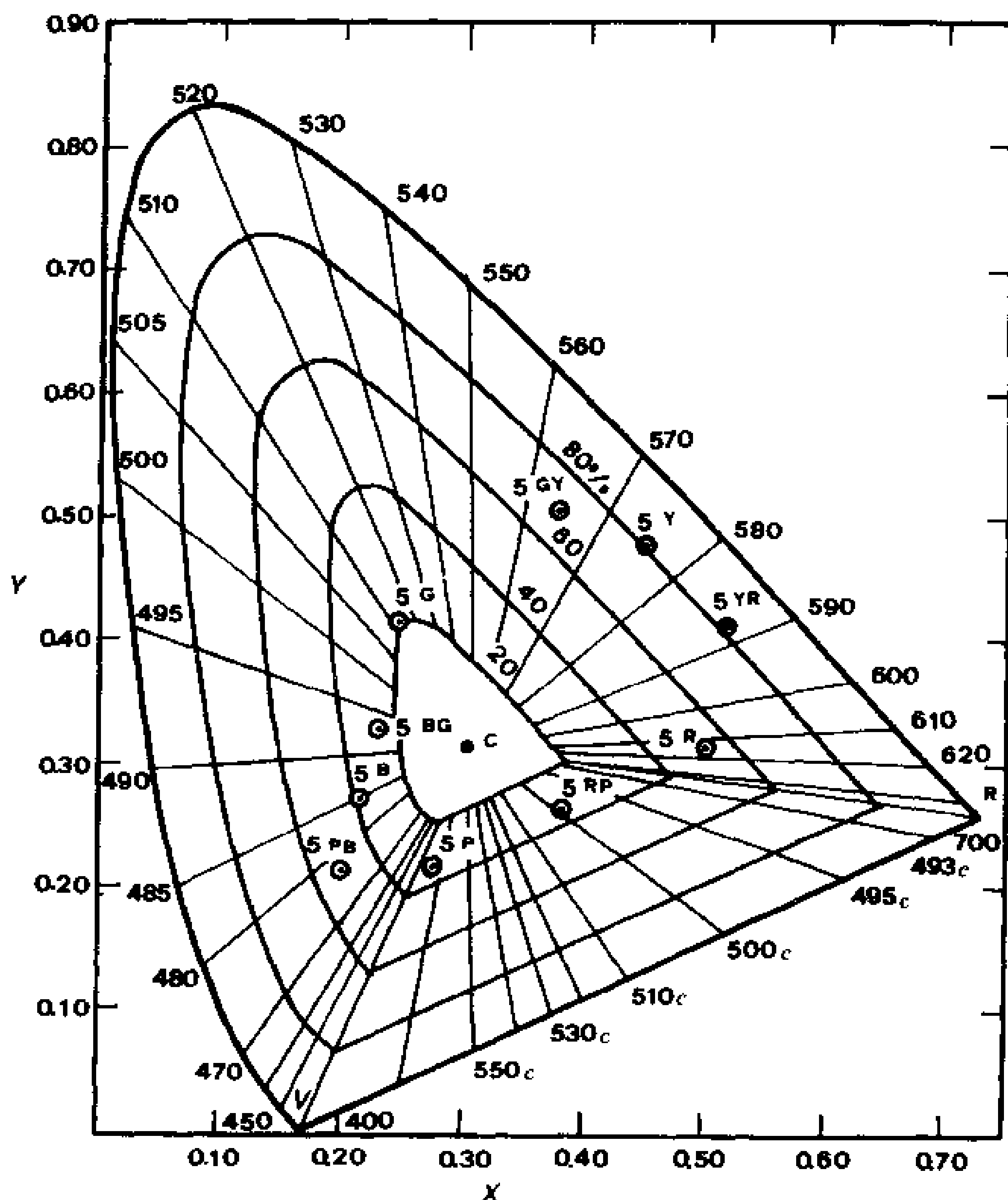


图 1-9-7 CIE 1931色度图(光源C)

图中⊙是孟塞尔颜色系统10种色调的色坐标;细弧形曲线为恒激发纯度曲线

如果V值不是整数,可由两张相近V值的色度图用内插法求得色调和彩度值。

使用上述方法测量颜色,可使颜色的测定标准化,描绘规范化。它可应用于颜色质量控制,也可进行配色,用科学规范的方法筛选最佳颜色配方,降低成本,提高工作效率。

此外,在颜色体系方面,还有一些应用较广的体系,如欧洲使用也较广的《自然色体系》[5],测定珠光颜料常用的亨特L, a, b体系[6]等。这些体系都与孟塞尔颜色系统或CIE系统有一定的转换关系。

二、目视匹配法

目前,目视匹配法还是颜料色光检验的主要方法。该法是利用《孟塞尔颜色图册》的

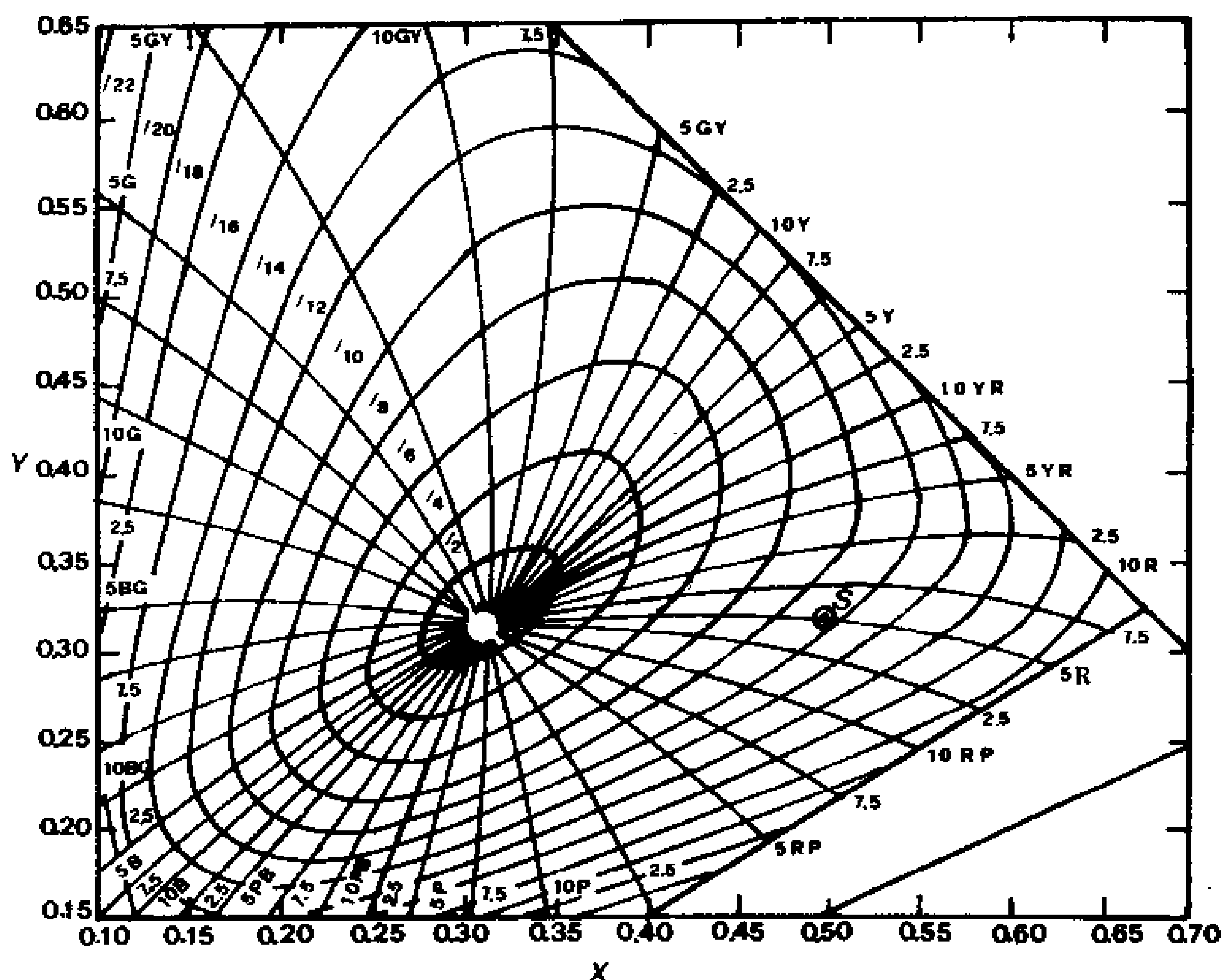


图 1－9－8 CEI 1931色度图上孟塞尔新标系统的恒定色调和彩度轨迹(明度值5)

标准样品与待测样品进行对比，确定其孟塞尔标号。试验时，用CIE规定的标准照明和观测条件。光线从样品表面法线的45°方向照射孟塞尔标准样品和待测样品时，观察者从样品表面的上方(大约垂直于样品表面)进行观察。根据需要，照明和观察角度可以倒换过来，光源用来自北方的间接日光或标准人工日光。在北半球地区，一般在室内北面窗口自然光下进行匹配，找出色调、明度和彩度与待测样品相同的孟塞尔色样，从而给出待测样品的孟塞尔颜色标号。如果待测样品与孟塞尔色样近似，可用两个相近似的标准样品，通过线性内插得到待测样品的孟塞尔标号。目视匹配法确定颜色样品的孟塞尔标号的误差不大于0.5色调等级、0.1明度值等级和0.4彩度等级。

第三节　颜色的混合

各类工业产品的颜色往往是由一种以上的染料或颜料组成，构成各种千变万化的色彩。颜色的混合产生新的色彩，它是按一定规律进行的。各种颜色的光的混合一般服从格拉斯曼(Grassmann)颜色混合定律(包括补色律、中间色律和代替律)，属于相加混合。染料、颜料的混合与颜色光混合不同，属于减光过程，即减法混合。

一、减色混合

白色光线先后通过两块滤色片是颜色的减色过程。图1－9－9中曲线*A*和曲线*B*分别是蓝色滤色片和黄滤色片的光谱透射率曲线。现将两滤色片重叠在一起，用一束白光先通过蓝色滤色片，再通过黄滤色片。在每一波长上，曲线*A*的高度表示蓝滤色片入射光透过的百分比，曲线*B*表示经过蓝色滤色片透射出来的光线透过黄滤色片的百分比。例如波长为500nm处，蓝滤色片透过入射光的69％，而黄滤色片又透过69％的58％，即40％。因而，由两个滤色片的透射率曲线逐个波长相乘就得到两个滤色片组合在一起时的光谱透射率曲线*C*。白光通过蓝－黄滤色片组，所透过的光的颜色是绿色，这种颜色混合原理叫颜色减法混合。

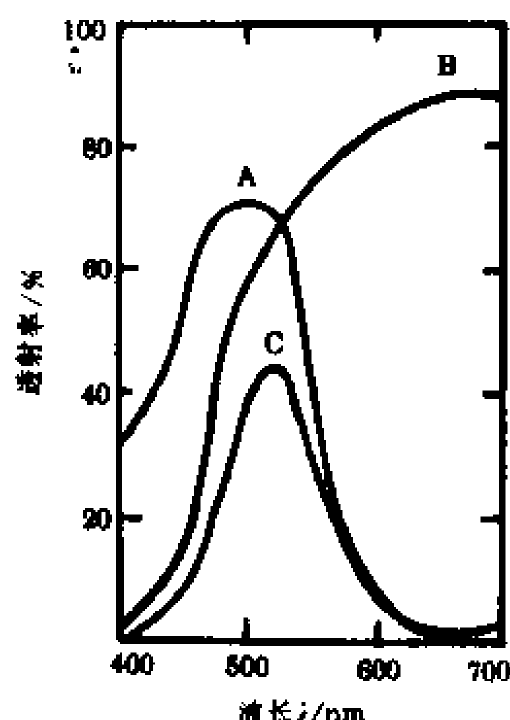


图 1－9－9　减法颜色混合
A—蓝色滤光片透射率曲线
B—黄色滤光片透射率曲线
C—组合后透射率曲线

在颜色相加的混合中，我们知道，通过红、绿、蓝三原色相加可以获得最多的混合色。因而，在颜色减法混合中最好也控制红、绿、蓝三原色，才能获得较多的混合色。为了达到这个目的，在三色减法过程中应用了三个减法“原色”，它们分别是红、绿、蓝的补色，即青、品红和黄色。“减红”原色印在白纸上由白光照射时是蓝绿色，称为青色，是控制红色用的。“减绿”原色印在白纸上是红紫色，称为品红，是控制绿色用的。“减蓝”原色印在白纸上是黄色，是控制蓝色用的。因为品红减法原色减掉绿色，黄减法原色减掉蓝色，品红和黄重叠时只留下红色波长。黄和青减法，原色重叠在一起产生绿色。青和品红减法，原色重叠在一起产生蓝色。品红、黄、青三种减法，原色重叠在一起产生黑色。如果三者的密度都较小时，则产生白色或灰色。在减法颜色混合中，每一减法原色都控制它所吸收的光谱波段的颜色，三者的密度变化分别控制红、绿、蓝出射光的比例，而得出各种混合色。这就达到用红、绿、蓝三个加法原色相加混合的同样效果。

二、染料或颜料混合色的产生

各种彩色美容化妆品、油漆和油墨等实质是由一些颜料的颗粒悬浮在无色或淡色透明油质基底所构成的。基底可以呈液体、半固体或固体状态，也可以是油和溶剂或油和水的体系。颜料的颗粒实质上是有颜色的透明小晶片。由于基底与颜料小晶片的折光指数很不相同，每当白光射进时，透过基质，在颜料小晶片与基质界面上一部分光被反射，一部分光透过有颜色的小晶片，每个小晶片如同滤色片一样都吸收一部分波长的辐射，入射白光的光谱功率分布经过这些“小滤色器”的吸收作用受到改变，使反射光具有特定颜色。如果将蓝色和黄色颜料混合于透明的基质中，这些蓝、黄色的颜料颗粒所起的作用正如蓝、黄滤色片重叠在一起所起的减色作用一样。蓝色和黄色颜料颗粒都反射绿色波长的辐射，而分别吸收相应其他波长的辐射，结果使混合后的颜色为绿色。大部分颜料和染料产生混合色的过程都属于上述的减色混合。

珠光颜料产生珠光和彩虹色泽，除上述减色混合外，还增加了由于珠光颜色的晶片具有一定的厚度产生的如干涉滤色片相似的干涉光的光波成分，即包括透射光、直接镜面反射光、漫反射光和干涉光等成分[7]。在珠光颜料中，微小晶片的折光指数和厚度是两个重要的参数。珠光颜料在化妆品中应用也很广泛。

第四节 世界各国化妆品着色剂的使用情况和法规[1,8~10]

世界各国化妆品着色剂的法规都有一些共同之处，但也存在不少差异。了解其情况，对化妆品出口和进口化妆品的监测是很重要的。各国的法规也是不断修订和完善的，尽管这类修订是很慎重和缓慢的，但一经修正，依法执行，对着色剂生产厂家和化妆品生产厂家都有很大的影响。

一、常用术语

原色料(Primary color)：不含填充剂或稀释剂的纯的着色剂。

染料(Dye)：能溶于所使用的介质的着色剂。它能溶解在指定的溶剂中，是借助溶剂为媒介，使被染物着色。根据其溶解性能分为水溶性染料和油溶性染料。

颜料(Pigment)：不溶于所使用的介质的着色剂。不溶于指定的溶剂中，而有良好的遮盖力，能使其他的物质着色。

色淀(Lake)：水溶性的染料吸附在不溶载体上而制得的着色剂，也可说是一种颜料。它色泽鲜艳，不溶于普通溶剂，有高度的分散性，着色力和耐晒性。例如，食品黄FD&C Yellow No.5形成铝色淀。

调色剂(Toner)：水溶性的染料以金属盐的形式沉淀生成的有机颜料，即不含载体的有机染料的难溶的金属盐。例如，颜料红D&C Red No.7的钙盐。

二、世界各国化妆品着色剂法规的比较

世界化妆品三大主要市场是美国、欧共体和日本。现将这三大市场的法规情况和我国的情况作简单的比较。

(一) 相似性

① 各国都有法定着色剂的清单。美国对允许使用的着色剂有三类清单：食品允许使用的着色剂、药品允许使用的着色剂和化妆品允许使用的着色剂。三类清单有一些可共同使用的着色剂。至1989年为止，美国批准使用的法定化妆品着色剂共67种，其中35种需要送美国食品和药物管理局(FDA)验证(一般为合成有机着色剂)，32种是免于验证。

日本有允许使用的法定色素清单。清单包括医药品、医药外部品(药效化妆品)和一般化妆品使用的着色剂。着色剂总数较多，近80种。

我国GB7916—87标准中有《化妆品组分中暂用着色剂》表，表中列出67种暂用着色剂。

② 原色料和色淀都有较明确的区别。在美国、欧共体和日本都规定某些染料生成的色淀可以使用。

我国GB7916—87标准中只在附注中说明：标准所列的合成有机染料类与铝、钙、

钡、锶和锆所生成的不可溶性盐及色淀，也包括在内。

③ 各国法规对一些着色剂在各类化妆品的使用都有明确的限度。

④ 美国、欧共体和日本等国和地区对化妆品使用的着色剂都有一定的规格说明。我国尚没有这方面具体的规定。

⑤ 对产生色淀的沉淀剂都有规定。美国、欧共体和日本都为色淀制造厂家指定允许使用的沉淀剂。美国有允许使用的沉淀剂清单(表1－9－1)，而日本有这类清单，只是在法定着色剂的清单中指定某种染料可使用，何种沉淀剂制成色淀。在欧共体中，凡美国和日本批准使用的无害的金属都可使用，对于钡、锶和锆则不允许作为某些染料的沉淀剂。我国情况与美国规定相同。

表 1-9-1　　各国批准使用的色淀和调色剂的沉淀剂

我国GB 7916－87规定	美国规定	欧共体规定	日本规定②
钠	钠	钠	钠
钾	钾	钾	钾
铝	铝	铝	铝
钡	钡	钡①	钡
钙	钙	钙	钙
锶	锶	锶①	锶
锆	锆	锆①	锆

注：① 不允许作为某些染料的沉淀剂

② 不是所有沉淀剂都可与所有法定染料使用生成色淀，法定色素表有具体的规定

(二) 各国法规的差别

① 批准使用的法定着色剂的数目不同。美国(1989年)有35种需要验证的着色剂。与1986年(40种)相比这类着色剂减少了5种，其中包括颜色红53(C.I.15585,D&C Red No.8)、颜色红53：1(C.I.15585：1,D&C Red No.9)、盐基紫10(C.I.45170,D&C Red 19)、颜料橙5(C.I.12075,D&C Orange 17)和D&C Red No.37等五种着色剂。取消这5种着色剂的主要原因是安全性的问题。它们大多数都是唇膏使用的较重要的着色剂，特别是D&C Red 9具有纯的暖黄的色调，迄今为止，较难找到代用品。欧共体和日本的法定着色剂的数目比美国多。日本的化妆品法定色素近80种。

我国GB7916－87标准中列出67种暂用着色剂，其中有40种是合成有机着色剂。这40种着色剂与美国1986年40种需验证的着色剂相近。区别在于我国的着色剂清单中没有D&C Red No.37，增加食品橙3(C.I.11920)。上述其他四种已被美国法规取消的着色剂在我国仍可使用。特别是D&C Red 9，它是唇膏最常用的着色剂。

② 各国都规定了化妆品允许使用的着色剂的规格。各国规定的质量规格是有差别的，这是反映了对纯度的要求和允许杂质的水平。这样可确保着色剂的安全使用。我国在这方面尚没有明确的规定，部分着色剂有国家标准或企业标准。

③ 关于用作化妆品的基质(Substrates)的物质或称增量剂(Extender或Filler)，只有美国有明确的规定(表1－9－2)。在欧共体和日本，只要是化妆品市场接受的任何化学品都可用作着色剂的基质。欧共体没有肯定的化妆品原料清单，但有禁用物质和限制使用物质的清单。日本有肯定的化妆品原料和限制使用物质的清单。我国的情况与欧共体

相似。

表 1-9-2　　美国允许使用的着色剂基质

美国允许使用的基质	EC使用情况[①]	日本使用情况
氢氧化铝	无限制	允许使用
苯甲酸铝	无限制	唇膏中限量0.5%[③]
光泽白(Gloss white)[①]	无限制	允许使用
松香	无限制	唇膏中限量7.0%
碳酸钙	无限制	不允许在唇膏使用
硫酸钡	无限制	允许使用
白土(Clay)	无限制	允许使用
氧化钛	无限制	允许使用
氧化锌	无限制	允许使用
滑石粉	无限制	允许使用

注：① 光泽白为硫酸钡和矾土白的共沉淀物

② 我国的使用情况与EC相同

③ 表中限量百分数均指质量分数

④ 有关暂时允许使用(Provisional)或永久性允许使用(Permanent)的着色剂，在美国和欧共体的有关法规中都逐一注明。永久性允许使用的着色剂在化妆品中使用是安全的，经过较长时间的考验，认定为安全可靠的。暂时允许使用的着色剂在化妆品中使用基本上也是安全的，但一些安全性问题的试验仍在深入地进行，有待时间的考验。1988年取消的5种着色剂原来就是暂时允许使用的着色剂；同时，经过验证D&C Red No.36和D&C Red No.33由暂时允许使用的着色剂被定为永久性允许使用的着色剂。日本只有永久性的法定色素清单。我国只有暂用着色剂清单。

⑤ 有关着色剂的使用限制，各国的情况也有较大的差别。最显著的差别是对合成有机着色剂允许使用的部位有不同的规定。在欧共体和日本允许合成有机着色剂用于眼部化妆品。美国和我国法规都限制合成有机着色剂用于眼部化妆品(表1-9-3)。我国、美国和欧共体对一些着色剂的用量有限制；日本对化妆品着色剂的用量没有规定；然而，也有一般市场接受的用量水平。

表 1-9-3　　各国较通用的一些着色剂使用的限制情况

着色剂			GB7616-87规定	美国法规	欧共体法规	日本法规
CI No.	CI名称	FDA名称				
15850	颜料红57	D&C Red 6 Ba Lake	Ⅲ类[①]	不得用于眼部	—[②]	不允许使用
15850:1	颜料红257:1	D&C Red 7 Ca Lake	Ⅲ类	不得用于眼部	—	—
45380:2	溶剂红43	D&C Red21 Al Lake	Ⅲ类	不得用于眼部	—	不允许使用
45410:1	溶剂红48	D&C Red27 Al Lake	Ⅲ类	不得用于眼部	—	不允许使用
73360	还原红1	D&C Red 30 Lake	Ⅲ类	不得用于眼部	—	—
15800:1	颜料红64:1	D&C Red 31 Ca Lake	Ⅳ类	只作外用	只作外用	只用于指甲、头发
17200	酸性红33	D&C Red 33 Zr Lake	Ⅲ类	不得用于眼部	不允许使用	不允许使用
			唇膏中用量<6%[③]	唇膏中用量<3.0%		

续表

着色剂			GB7616－87规定	美国法规	欧共体法规	日本法规
CI No.	CI名称	FDA名称				
15880:1	颜料红63:1	D&C Red 34 Ca Lake	Ⅳ类	只作外用	—	—
12085	颜料红4	D&C Red 36	Ⅲ类 唇膏中用量≤3%	唇膏中用量≤3.0%	产品中用量≤3.0%	—
45370:1	溶剂红72	D&C Orange No5 Al Lake	Ⅲ类 唇膏中用量≤6%	不得用于眼部 唇膏中用量≤5.0%	---	不允许使用
19140	食品黄4	FD&C Yellow No.5 Al Lake	Ⅲ类	不得用于眼部	--	—
15985	食品黄3	FD&C Yellow No.6 Al Lake	Ⅲ类	不得用于眼部	--	—
47005	酸性黄3	D&C Yellow No.10 Al Lake	Ⅲ类	不得用于眼部	—	—
42090	食品蓝2	FD&C Blue No.1 Al Lake	Ⅲ类	不得用于眼部		—

注：① Ⅲ类：不得用于眼部化妆品，Ⅳ类不得用于眼部，口腔及唇部化妆品
② —：没有规定
③ 表中用量百分数均指质量分数

三、化妆品着色剂使用频度[10]

表1－9－4列出1994年美国FDA统计的17466种配方中30种着色剂的使用频度，1986年(19554种配方)和1989年(19621种配方)使用频度也一并列出。其他着色剂使用频度可参看有关文献。

表 1-9-4　　美国化妆品着色剂使用频度表

着色剂			使用频度		
CI No.	CI名称	FDA名称	1986年	1989年	1994年
77891	颜料白6(二氧化钛)	Titanium Dioxide	5563	6064	3388
	氧化铁	Iron Oxid	7330	5628	2731
77019	颜料白20&26(云母)	Mica	3814	4550	1516
19140	食品黄4	FD&C Yellow No.5	1720	1757	1685
77007	群青蓝29	Ultramarine Blue	1457	1464	1221
42090	食品蓝2	FD&C Blue No.1	1386	1449	1417
15850:1	颜料红57:1	D&C Red No.7 Ca Lake	1214	1026	892
77163	颜白14′31(氯氧化铋)	Bismuth oxychloride	1330	933	641
14700	食品红1	FD&C Red No.4	746	771	784
15985	食品黄3	FD&C Yellow No.6	587	622	626
15850	颜料红57	D&C Red No.6 Ba Lake	747	549	551
17200	酸性红33	D&C Red No.33	516	538	772
75470	天然红4(胭脂红)	Carmine	465	456	622
47005	酸性黄	D&C Yellow No.10	437	425	465
42090	食品蓝2.铝色淀	FD&C Blue No.1 Al Lake	527	420	364
77742	颜料紫(锰紫)	Manganese Violet	417	406	677
45170	盐基紫10.铝色淀	D&C Red No.19 Al Lake*	533	391	·
15585:1	颜料红53:1	D&C Red No.9 Ba Lake	507	370	—

续表

着色剂			使用频度		
CI No.	CI名称	FDA名称	1986年	1989年	1994年
77289	颜料绿18(氢氧化铬绿)	Chromium Hydroxide Green	457	361	423
77288	颜料绿17(氧化铬绿)	Chromium Oxide Green	381	327	322
15510	酸性橙7	D&C Orange No.4	284	322	301
45380 : 2	溶剂红43	D&C Red No.21	318	313	123
19140	食品黄4	D&C Yellow No.5,Al Lake	446	310	126
61570	酸性绿25	D&C Green No.5	280	310	321
45410 : 1	溶剂红48	D&C Red No.27 Al Lake	209	234	356
77510	颜料蓝27(亚铁氰化铁)	Ferric Ferrocyanide	115	221	343
19140	食品黄,铝色淀	FD&C Yellow No.5,Al Lake	187	212	436
	群青紫	Utramarine Violet	212	210	213
77520	颜料蓝27(亚铁氰化铁铵)	Ferric Ammonium Ferrocyanide	223	203	295
45170	盐基紫10	D&C Red No.19[①]	269	201	—

* D&C Red No.19已于1989年从美国法定着色剂清单上取消,不允许在化妆品中使用

第五节　化妆品着色剂的分类

一、理想的化妆品着色剂

化妆品使用的着色剂和食品着色剂一样,它们是经过长期改进和筛选从合成和天然着色剂中挑选出来的。在1959年,英国法定化妆品着色剂有116种,至1989年只有35种(有机合成着色剂)。完全理想的化妆品着色剂是很少的,但作为着色剂的评价,理想的化妆品着色剂应满足下列的条件:

① 对皮肤无刺激性、无毒性和副作用。各类毒理学评价要符合安全使用的要求。

② 无异味和异臭,易溶于水或油,或其他溶剂。如果是不溶性着色剂应易于润湿和分散。

③ 对光和热的稳定性高。

④ 可与各种化妆品原料配伍,不起变化,稳定性高。不与容器发生作用,不腐蚀容器。

⑤ 用量不高($w=2\%$)时,也具有鲜艳的色泽,覆盖能力高。

⑥ 易制成纯度高的产品(不含铅、砷、其他重金属和其他有害的杂质)。价廉,易于采购。

二、化妆品着色剂的分类

(一) 按着色剂来源分类

1. 合成着色剂

焦油类着色剂、荧光着色剂和染发着色剂。

2. 天然着色剂

植物性着色剂、动物性着色剂和矿物性着色剂。

(二) 焦油类着色剂的分类

焦油类着色剂(Coal tar)是化妆品着色剂较主要部分。按染色的分类法，可分成酸性染料、盐基性染料、媒染染料等。一般焦油类着色剂按其化学结构分类，我国GB7916—87标准所列化妆品组分中暂用着色剂(40种有机合成着色剂)可分为下列9类:

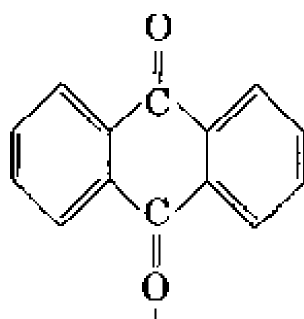
1. 偶氮染料(Azo Colors)

以偶氮基(—N═N—)为发色基团的偶氮苯作为色原体的一类染料，它是法定化妆品着色剂中最大的一类。含有一个偶氮基的称为单偶氮，两个的称为双偶氮，通常含有3个以上偶氮基的染料，则称为多偶氮染料。在偶氮染料中结构简单的苯化合物呈黄色、橙色和褐色。随着相对分子质量的增加，它的颜色就加深。特别是助色基团中NH_2，OH会使颜色加深，而$COCH_3$—基团有减弱颜色的作用。另外，一般偶氮染料在还原剂作用下多数被分解成为无色物质。

偶氮染料可分为四类: 不溶的未磺化的颜料、可溶的未磺化染料、不溶的磺化颜料和可溶的磺化染料。D&C Red No.6，D&C Orange No.17等15种化妆品着色剂属于这类。

2. 蒽醌染料(Anthraquinone)

蒽醌染料都含有下列结构:



这类染料包括D&C Green No.5，水溶性磺酸盐;D&C Green No.6未磺化的水不溶的化合物;D&C Violet No.2水不溶的羟基蒽醌。一般说来，这类染料的光稳定性好，具有良好的物理和化学性质，适于化妆品使用。

3. 靛类染料(Indigoid Colors)

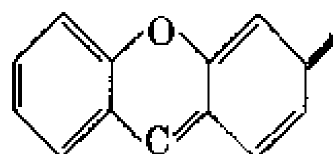
这类染料包括: D&C Blue No.6(药用着色剂)，不溶性颜料蓝靛;FD&C Blue No.2(食用着色剂)，水溶性的蓝靛衍生的磺酸二钠盐;D&C Red No.30，不溶性硫代靛类染料。

4. 三苯甲烷染料(Triphenylmethanes Colore)

在这类染料的分子结构中，中心碳原子与3个芳香环连接在一起。它们都是水溶性、阴离子型的磺化的体系。FD&C Blue No.1, FD&C Green No.3和D&C Blue No.4属这类染料。这类染料对光不稳定，遇碱也敏感。

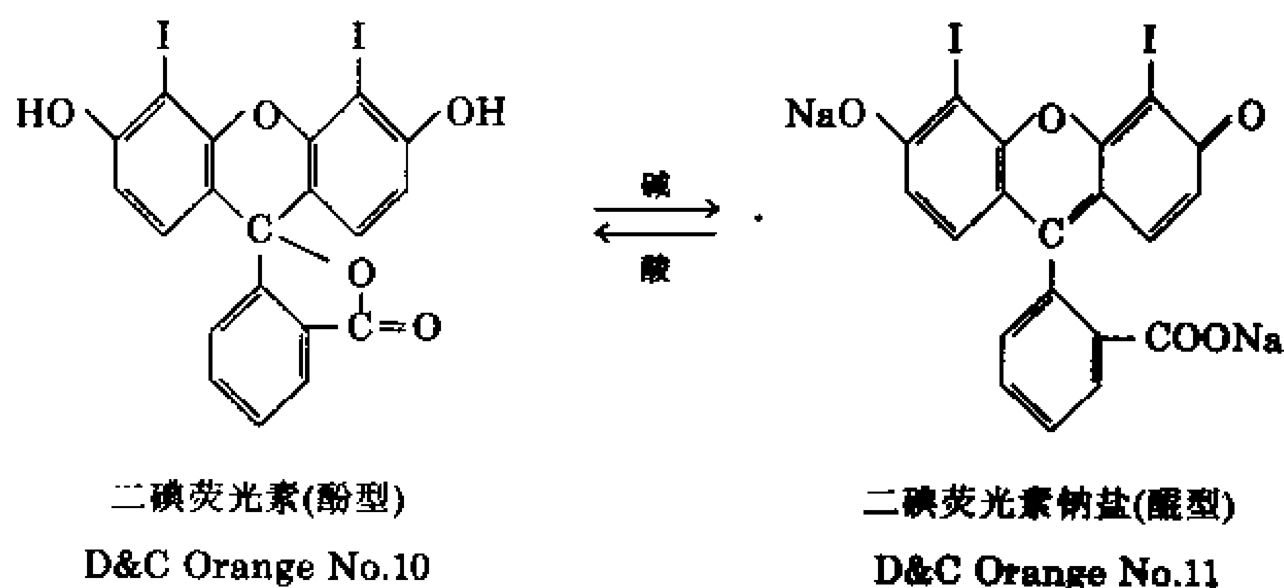
5. 咕吨染料(Xanthene Colors)

这类染料含有夹氧杂蒽(咕吨)基。



咕吨染料可分为酸性和盐基性两种。酸性咕吨存在两种互变异构体，一种异构体是酚型[或荧光素(Fluorans)]，它是游离酸型的结构，如D&C Orange No.10和D&C Red

No.21，酚型的水溶性较差。与此相反，另一种异构体为醌型(或称咕吨)，一般具有较高的水溶性，如上述荧光素的对应互变异构体，如D&C Orange No.11和D&C Red No.22。在不同的pH条件下发生互变:



二碘荧光素(酚型) D&C Orange No.10

二碘荧光素钠盐(醌型) D&C Orange No.11

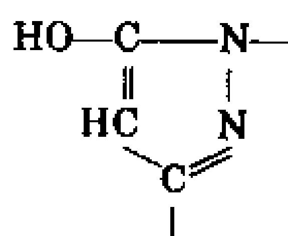
盐基性咕吨染料D&C Red 19(即盐酸若丹明B)有鲜明色彩和良好的光稳定性，它的色淀是唇膏的极佳的一种颜料。但1989年由于安全的原因已从美国法定着色剂清单上取消，禁止使用。

6. 喹啉染料(Quinoline Colors)

只有两种喹啉染料被定为化妆品法定染料。它们是溶剂可溶的D&C Yellow No.11和它的水溶性磺化衍生物D&C Yellow No.10。

7. 吡唑啉酮(Pyrazolone)染料

这类只包括FD&C Yellow No.5和食品着色剂Orange B两种染料。它们含有如下的基团:



8. 硝基染料

·种硝基染料Ext D&C Yellow No.7。

9. 芘染料(Pyrene)

一种芘染料D&C Green No.8。

第六节　合成焦油着色剂

合成焦油着色剂是各国法定化妆品着色剂较主要的部分，它是由有机合成方法制得的，原料来源稳定，不象天然着色剂那样受原料产地的影响，产品质量和生产成本也较易于控制。对它们的性质和应用也研究得较多。

化妆品法定着色剂中的合成焦油着色剂可分为食用着色剂(如FD&C Blue No.1)、

表 1-9-5

几种化妆品常用的合成焦油食品着色剂的性质

美国FDA规定名称			FD&C Blue No.1	FD&C Green No.3	FD&C Red No.3	FD&C Red No.4	FD&C Red No.40	FD&C Yellow No.5	FD&C Yellow No.6
染色索引号 染色索引名称色号 中文译名 俗　名 染料分类 色　调			42090 Food Blue2 食品蓝2 亮蓝 三苯甲烷 亮绿蓝色	42053 Food Green3 食品绿3 坚牢绿FCF 三苯甲烷 浅蓝绿色	45430 Food Red14 食品红14 赤藓红 呫吨 蓝紫色	14700 Food Red1 食品红1 丽春红SX 单偶氮 黄狸红色	16035 Food Red17 食品红17 阿洛红AC 单偶氮 暗红色	19140 Food Yellow4 食品黄4 酒磺 吡唑啉酮 浅绿黄色	15985 Food Yellow3 食品黄3 日落黄 单偶氮 红黄色
水溶解度 (g/100ml)		0°C	20.0	20.0	9.0	4.7	18.0	3.8	19.0
		25°C	20.0	20.0	9.0	11.0	22.0	20.0	19.0
		60°C	20.0	20.0	17.0	11.0	26.0	20.0	20.0
乙醇溶解度 (g/ml)	ϕ=100%乙醇	25°C	0.15	0.01	—	—	0.001	—	—
		60°C	0.15	0.01	—	—	0.001	—	—
	ϕ=75%乙醇	25°C	20.0	10.0	0.6	0.30	0.20	1.1	0.3
		60°C	20.0	20.0	0.80	0.40	0.90	1.2	0.3
	ϕ=50%乙醇	25°C	20.0	20.0	1.0	1.0	1.3	4.0	3.0
		60°C	20.0	20.0	1.0	1.1	5.5	8.4	4.0
	ϕ=25%乙醇	25°C	20.0	20.0	8.0	1.4	9.5	12.0	10.0
		60°C	20.0	20.0	8.0	2.0	22.0	17.0	15.0
甘油中溶解度 (g/100ml)	甘油w=100%	25°C	20.0	20.0	20.0	5.8	3.0	18.0	20.0
		60°C	20.0	20.0	20.0	5.8	8.0	18.0	20.0
	甘油w=75%	25°C	20.0	20.0	20.0	4.2	4.5	20.0	20.0
		60°C	20.0	20.0	20.0	4.2	8.8	20.0	20.0
	甘油w=50%	25°C	20.0	20.0	16.0	4.2	12.0	20.0	20.0
		60°C	20.0	20.0	16.0	4.2	14.0	20.0	20.0
	甘油w=25%	25°C	20.0	20.0	14.0	6.0	20.0	20.0	20.0
		60°C	20.0	20.0	19.0	6.0	20.0	20.0	20.0
丙二醇中溶解度 (g/100ml)	丙二醇w=100%	25°C	20.0	20.0	20.0	2.0	1.5	7.0	2.2
		60°C	20.0	20.0	20.0	2.0	1.7	7.0	2.2
	丙二醇w=75%	25°C	20.0	20.0	15.6	1.6	2.0	10.4	2.2
		60°C	20.0	20.0	15.6	1.6	3.2	13.0	2.6
	丙二醇w=50%	25°C	20.0	20.0	6.6	2.6	7.5	12.4	7.0
		60°C	20.0	20.0	9.2	2.6	10.0	20.0	12.8
	丙二醇w=25%	25°C	20.0	20.0	6.6	4.4	18.0	20.0	20.0
		60°C	20.0	20.0	9.4	4.4	22.0	20.0	20.0
pH稳定性	pH=3		1周后略有退色	1周后略有退色	不溶	无明显变化	无明显变化	无明显变化	无明显变化
	pH=5		1周后稍有退色	1周后稍有退色	不溶	无明显变化	无明显变化	无明显变化	无明显变化
	pH=7		1周后稍有退色	1周后稍有退色	无明显变化	无明显变化	无明显变化	无明显变化	无明显变化
	pH=8		1周后稍有退色	略有退色显著变蓝	无明显变化	无明显变化	无明显变化	无明显变化	无明显变化

表 1-9-6　　药物和化妆品用的合成焦油着色剂的性质

FDA规定名	CI.索引号	CI.索引名称(译名)	染料分类	色调	溶解性												坚牢性(其中溶液浓度w/%)								
					水	甘油	乙醇	凡士林	硬脂酸	油酸	矿物油	矿物蜡	动植物油	乙醚	丙酮	酯类	光	10%乙酸	10%盐酸	10%氢氧化钠	0.9%生理盐水	5%硫酸亚铁	5%明矾	氧化剂	还原剂
D&C Blue No.4	42090	酸性蓝9	三苯甲烷	亮绿蓝	s	s	s	C	C	C	C	C	IC	I	Ia	I	3	5	5	4	6	4	4	2	1
D&C Brown No.1	20170	酸性橙24	双偶氮	浅橙棕	s	s	ss	IE	IE	IE	IE	IE	IE	ss	ss	I	3	5	5	6sly	6	p	p	3	1
D&C Green No.5	61570	酸性绿25	蒽醌	稍暗蓝绿	s	s	ss	IE	IE	IE	IE	IEW	IEW	I	ss	I	5	5	5	5	5	4	4	3	2
D&C Green No.6	61565	溶剂绿3	蒽醌	蓝绿	I	Ia	ss	M	M	M	M	M	M	ss	ss	s	4	5L	5I	6I	I	I	I	3	2
D&C Green No.8	59040	溶剂绿7	芘染料	黄绿	sF	ssF	ssF	Ia	Ia	Ia	I	I	Ia	Ia	Ia	Ia	2	I	I	5	6	4d	4d	3	3
D&C Orange No.4	15510	酸性橙7	单偶氮	亮橙	s	s	M	IE	IE	IE	IE	IE	IE	I	Ia	I	5	5	5	2m	6	J-p	J-p	3	3
D&C Orange No.5	45370:1	溶剂红72	荧光素	红橙	IB	ss	M	D	D	D	D	D	ID	M	s	I	2	4aI	4I	sr	I	I	I	3	3
D&C Orange No.10	45425:1	溶剂红73	荧光素	红橙	IB	ss	M	D	D	D	D	D	ID	M	s	I	2	4aI	4I	sr	I	I	I	3	3
D&C Orange No.11	45425	酸性红95	咕吨	猩红	s	s	s	IE	IE	IE	IE	IE	IE	Ia	—	I	2	5I	Ipy	5	—	p	p	I	2
D&C Orange No.17	12075	颜料橙5	单偶氮	亮橙	I	D	Ia	D	D	D	D	D	ID	Ia	Ia	I	5	5I	Id	Idr	I	I	I	3	2
D&C Red No.6	15850	颜料红57	单偶氮	中等红色	s	s	Ia	I	I	I	I	I	I	I	Ia	I	5	5	4	4d	6	p	p	3	1
D&C Red No.7	15850:1	颜料红57:1	单偶氮	蓝红	I	D	Ia	D	D	D	D	D	ID	I	Ia	I	6	5I	4I	5I	I	4Id	4I	3	1
D&C Red No.8	15585	颜料红53	单偶氮	橙	I	D	Ia	D	D	D	D	D	ID	I	Ia	I	6	6I	4Id	4Id	I	4Id	4I	3	1
D&C Red No.9	15585:1	颜料红53:1	单偶氮	黄红	I	D	Ia	D	D	D	D	D	ID	I	I	I	6	6I	4I	4I	I	4Id	4I	3	1
D&C Red No.17	26100	溶剂红23	双偶氮	稍暗蓝红	I	ss	ss	s	s	s	s	s	s	ss	ss	M	3	5L	4Id	5I	I	4Id	4I	3	1
D&C Red No.19	45170	盐基紫10	咕吨	正蓝红	sF	sF	sF	I	IC	ss	IC	IC	IC	s	sE	I	3	5	5	2p	6	6	6	3	5
D&C Red No.21	45380:2	溶剂红43	荧光素	蓝紫	IBF	Da	ss	D	D	D	D	D	ID	M	s	I	2	3I	3I	5sr	I	Id	4I	4	4
D&C Red No.22	45380	溶剂红87	咕吨	黄紫	sF	sF	sF	IE	IE	IE	IE	IE	ID	Ia	ss	I	2	2py	1py	5	6	3d	2y	4	4
D&C Red No.27	45410:1	溶剂红48	荧光素	蓝紫	IB	Da	ss	D	D	D	D	D	ID	Ia	ss	I	2	3I	3	5sr	1	1	1	4	4
D&C Red No.28	45410	酸性红92	咕吨	浅蓝紫	s	s	s	IE	IE	IE	IE	IE	IE	Ia	ss	I	3	2p	4p	6	6	z	p	4	4
D&C Red No.30	73360	还原红1	靛类	浅蓝紫	IU	D	I	I	D	D	D	D	ID	Ia	Ia	Ia	6	7I	I	6IU	I	I	I	5	U
D&C Red No.31	15800:1	颜料红64:1	单偶氮	蓝红	M	ss	ss	I	I	I	I	I	Ia	I	Ia	I	5	5	4	5	6	p	p	3	1
D&C Red No.33	17200	酸性红33	单偶氮	淡暗蓝红	s	s	ss	I	I	I	I	I	ID	I	I	I	5	6	32	5	6	4	4	3	1
D&C Red No.34	15880:1	颜料红63:1	单偶氮	栗色	I	I	I	D	D	D	D	D	ID	I	D	D	4	5I	4	4I	I	I	I	3	1
D&C Red No.36	12085	颜料红4	单偶氮	亮浅黄红	I	D	Ia	D	D	D	D	D	ID	I	Ia	D	6	6I	4d	4d	I	4d	4	3	1
D&C Violet No.2	60725	溶剂紫13	蒽醌	淡暗蓝紫	I	Ia	ss	s	s	s	s	s	sW	ss	ss	s	4	5I	5I	5I	6I	4I	4I	2	1
D&C Yellow No.7	45350:1	溶剂黄94	荧光素	淡红黄	IBF	ssF	ss	D	D	D	D	D	ID	ss	s	I	2	I	I	s6	I	I	I	3	3
D&C Yellow No.8	45350	酸性黄73	咕吨	淡红黄	sF	sF	M	IE	IE	IE	IE	IE	ID	Ia	KIa	I	3	3p	3p	6	z	z-p	p	3	3
D&C Yellow No.10	47005	酸性黄3	喹啉	绿黄	s	s	ss	I	I	I	I	I	I	Ia	ss	I	3	5	5	4r	6	z	4	2	5
D&C Yellow No.11	47000	溶剂黄33	喹啉	绿黄	1	ss	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	2	I	5I	Iw	I	I	I	2	5
Ext.D&C Violet No.2	60730	酸性紫43	蒽醌	蓝紫	s	s	ss	I	I	I	I	I	IE	I	ss	I	5	5	5	5	6	4z	4	3	2
Ext.D&C Yellow No.7	10316	酸性黄1	硝基	淡绿黄	s	s	ss	I	I	I	I	I	I	I	M	I	4	5	5	5	6	zd	4	3	3

表1-9-6的缩写符号说明:

a. 表示微溶解,可能印流或出现污点。

B. 表示不溶于水,但可溶于碱性水溶液。

b. 表示色调转为更蓝。

C. 表示实际上不溶解,但可用于中性或微酸性的乳化体系中。

D. 表示实际上不溶解,但可借研磨或均质化使其分散,在研磨前或研磨时应使固体介质(蜡类)软化或熔化。

d. 表示色调变暗或深。

E. 表示实际上不溶于脂肪酸、油或蜡,但可应用于微碱性的乳化体系。

F. 表示溶液一般显荧光。

G. 表示有$w=10\%\sim25\%$脂肪酸存在时,可在油和蜡中溶解或分散。

I. 表示不溶解。

J. 表示溶液变稠或凝胶化。

K. 表示色调转棕。

L. 表示色调转橙。

M. 表示中等溶解度($w<1\%$)。

m. 表示色调转猩红。

p. 表示染料呈重金属盐或发色酸沉淀。

r. 表示色调转更红。

s. 表示易溶(溶解度$w\geq1\%$)。

ss. 表示稍溶(溶解度$w<0.25\%$)。

sl. 表示微溶。

U. 表示在碱性还原液中形成可溶性无色化合物

v. 表示色调转紫。

w. 表示在有些蜡中长期贮存会退色。

x. 表示色调转黄。

y. 表示色调转更黄。

z. 表示模糊或混浊

*. 表示实际上无色

1. 表示坚牢度极差。

2. 表示坚牢度差。

3. 表示坚牢度尚可。

4. 表示坚牢度中等。

5. 表示坚牢度好。

6. 表示坚牢度极好。

7. 表示坚牢度特好。

药物和化妆品着色剂(如D&C Blue No.4),也包括只允许外用的药品及化妆品着色剂(如Ext.D&C Violet No.2)。

一、合成焦油食用着色剂

化妆品法定着色剂中有7种属于食品着色剂(FD&C)。它们的一些性质列于表1-9-5。这类着色剂都是水溶性的,多数用于液态化妆品调色,如香波、收缩水、花露水、乳液和膏体。它们生成的色淀可用于彩色美容化妆品。水溶性着色剂比色淀和颜料更易受环境的影响,与基质的制剂发生化学反应,受光的作用会退色,随着基质的变化其着色的

牢固度也变化。填充剂、稀释剂和香精对其色调和稳定性都有影响。一些氧化剂和还原剂存在，微生物的作用对着色剂的色调和稳定性也都有较大的影响。因而，在应用着色剂调色时，一定要经过配方试验和最终产品的耐久性试验。

二、合成焦油药物和化妆品着色剂

我国GB7916—87中包括有40种合成焦油着色剂，除去上述7种属于食品着色剂(FD&C)和食品橙(Food Orange 3, CI.11920)外，余下32种属合成焦油药物和化妆品着色剂(D&C)，其中两种外用的药物。它们的一些性质列于表1－9－6。

三、各种化妆品法定合成着色剂

美国和日本对化妆品法定着色剂的质量指标都有明确的规定。着色剂用量虽然很低，但一些杂质对其色调、稳定性和毒性影响却很大，因此，明确其质量指标对着色剂的安全使用是很重要的。现根据美国联邦法规(21CFR1.1,1984)的质量指标，列出我国GB7916—87中的暂用着色剂的化学结构和质量指标，供应用时的参考。目前，我国和欧共体都尚未规定化妆品着色剂的质量指标，一般是利用化学试剂和工业染料的质量指标。食品着色剂一般有FAO/WHO规定的质量指标。这几种质量指标之间存在差别，侧重方面不同。因此，了解化妆品法定着色剂的质量指标，对正确使用着色剂是很重要的。

1. 食品蓝2(FD&C Blue No.1)

C.I. Food Blue2(42090)	质 量 指 标	
染料类属：三苯甲烷　色调：亮蓝	挥发物(135°C)、氯化物和硫盐(以钠盐计)总量w/%	<15.0
分子式：$C_{37}H_{34}N_2O_9S_3No_2$　M_r：792.84	水不溶物w/%	<0.2
结构式：	无色母体w/%	<5
SO_3Na, $N(C_2H_5)CH_2$, C, $N(C_2H_5)CH_2$, SO_3, SO_3Na	邻、间、对磺基苯甲醛总量w/%	<1.5
各国名称或商品名(厂家)：Blue No.1 (Japan), C－Ext Blue 26 (Germany), Brillian Blue FCF 308001 (Williams), FD&C Blue No.1 (BASF);	N－乙基—N(m－磺苯基)磺胺酸w/%	<0.3
上海市染料研究所	副色素(Subsidary Colors)w/%	<6.0
	铬含量(以Cr计)含量/$mg \cdot kg^{-1}$	<50
	砷含量(以As计)含量/$mg \cdot kg^{-1}$	<3
	铅含量(以Pb计)含量/$mg \cdot kg^{-1}$	<10
	总色素含量w/%	>8.50

2. 食品绿3(FD&C Green No.3)

C.I. Food Green 3(42053)

染料类属：三苯甲烷　　色调：浅蓝绿

分子式：$C_{37}H_{34}O_{10}N_2S_3Na_2$　　M_r：808.84

结构式：

各国名称或商品名(厂家)：Green No.3 (Japan), Patentgront (Sweden)

质量指标	
挥发物(135°C)、氯化物和硫酸盐(以钠盐计)总量w/%	<15
水不溶物w/%	<0.4
靛红－5－磺酸w/%	<0.4
5－硫邻氨基苯甲酸w/%	<0.2
2－(1,3二羟基－3－氧－7－硫－2H－亚吲哚基)－2,3－二羟基－3氧－1H－吲哚基－5－磺酸二钠盐w/%	<18.0
2－(1,3)－二羟基－3－氧－2H－亚吲哚基)－2,3－二羟基－3－氧－1H－吲哚基－5－磺酸钠w/%	<2
铅含量(以Pb计)含量/mg·kg⁻¹	<10
砷含量(以As计)含量/mg·kg⁻¹	<3
汞含量(以Hg计)含量/mg·kg⁻¹	<1
总色素含量w/%	>85

3. 食品红14(FD&C Red No.3)

C.I. Food Red 14(45430)

染料类属：呫吨　　色调：蓝紫

分子式：$C_{20}H_6O_5I_4Na_2$　　M_r：879.86

结构式：

各国名称或商品名(厂家)：Red No.3(Japan), C－Ro t38(Germany),Erytrosin(Sweden),Sicomet Erythrosine 85E127(BASF), AriavitErythrosine (Williams);上海染料研究所

质量指标	
挥发物(135°C)、氯化物和硫酸盐(以钠盐计)总量w/%	<13
水不溶物w/%	<0.2
碘化钠w/%	<0.4
铅(以Pb计)含量/mg·kg⁻¹	<10
砷(以As计)含量/mg·kg⁻¹	<3
未卤化的中间物总量w/%	<0.1
三碘间苯二酚w/%	<0.2
2(2′,4′－二羟基－3′,5′－二碘苯甲酰基)苯甲酸w/%	<0.2
单碘荧光素w/%	<1.0
其他碘化荧光素w/%	<9.0
总色素含量w/%	>87.0

4. 食品红1(FD&C Red No.4)

C.I. Food Red 1(14700)	质 量 指 标	
染料类属：单偶氮　　色调：黄猩红	挥发物(135°C)、氯化物和硫酸盐	
分子式：$C_{18}H_{14}N_2O_7S_2Na_2$　　M_r：480.42	(以钠盐计)总量w/%	≤13
结构式：	水不溶物w/%	≤0.2
(结构式：NaO_3S、H_3C、CH_3、HO、N=N、NaO_3S)	5－氨基－2,4－二甲基－1－苯磺酸钠盐w/%	≤0.2
	4－羟基－1－萘磺酸钠盐w/%	≤0.2
	副色素w/%	≤2
	铅含量(以Pb计)含量/mg·kg⁻¹	≤10
各国名称或商品名(厂家)：Red No.504 (Japan), C－Ext Rct37 (Germany), Ponceau SX307001 (Williams)	砷含量(以As计)含量/mg·kg⁻¹	≤3
	汞含量(以Hg计)含量/mg·kg⁻¹	≤1
	总色素含量w/%	≥87

5. 食品红17(FD&C Red No.40)

C.I. Food Red 17(16035)	质 量 指 标	
染料类属：单偶氮　　色调：暗红	挥发物(135°C)、氯化物和硫酸盐	
分子式：$C_{18}H_{14}N_2O_8S_2Na_2$　　M_r：496.42	(以钠盐计算)总量w/%	≤14.0
结构式：	水不溶物w/%	≤0.2
(结构式：NaO_3S、OCH_3、HO、N=N、CH_3、SO_3Na)	高度磺化的副色素(以钠盐计)w/%	≤1.0
	低度磺化的副色素(以钠盐计)w/%	≤1.0
各国名称或商品名(厂家)：Allura Red (Buffalo color)	6－羟基－5－[2－甲氧基－5－甲基－4磺苯基)偶氮]－8－(2－甲氧基－5－甲基－4－磺苯氧基)－2－萘磺酸二钠盐w/%	≤1.0
	6－羟基－2萘磺酸钠盐w/%	≤0.3
	4－氨基－5－甲氧基－o－甲苯磺酸w/%	≤0.2
	6,6′－氧双(2－萘磺酸)二钠盐w/%	≤1.0
	铅含量(以Pb计)含量/mg·kg⁻¹	≤10
	砷含量(以As计)含量/mg·kg⁻¹	≤3
	总色素含量w/%	≥85.0

6. 食品黄4(FD&C Yellow No.5)

C.I. Food Yellow No.5 (19140)	质　量　指　标	
染料类属: 吡唑啉酮　　色调: 浅绿黄	挥发物(135°C)、氯化物和硫酸盐	
分子式: $C_{16}H_9N_4O_9S_2Na_3$　　M_r: 534.36	(以钠盐计)总量w/%	≤13.0
结构式:	水不溶物w/%	≤0.2
	铅含量(以Pb计)/$mg \cdot kg^{-1}$	≤10
HO C N SO₃Na / NaO₃S N=N C N / COONa	砷含量(以As计)/$mg \cdot kg^{-1}$	≤3
	苯肼 - p - 磺酸w/%	≤0.1
	其他未结合的中间产物(每种)w/%	≤0.2
各国名称或商品名(厂家): Yellow No.4 (Japan), C - Gelb10 (Germany),Tartrazin (Sweden), 307008 Tartrayine (Williams), Sciomet Tartrazine 85E 102 (BASF), Tartrazin Yellow C69 - 005 (Sun);上海染料研究所	副色素w/%	≤1.0
	总色素含量w/%	≥87.0

7. 食品黄3(FD&C Yellow No.6)

C.I. Food Yellow No.3 (15985)	质　量　指　标	
染料类属: 单偶氮　　色调: 红黄	挥发物(135°C)w/%	≤10.0
分子式: $C_{16}H_{10}N_2O_7S_2Na_2$　　M_r: 452.36	水不溶物w/%	≤0.5
结构式:	乙醚提取物w/%	≤0.2
HO	氯化物和硫酸盐(钠盐)w/%	≤5.0
NaO₃S N=N	混合氧化物w/%	≤1.0
	副色素w/%	≤5.0
SO₃Na	纯色素(用四氯化钛滴定法测定)w/%	≥8.5

各国名称或商品名(厂家): Yellow No.5 (Japan), C - Orangelo (Germany), Sicomet Sunset Yellow 85E110 (BASF), Para - Orange (Sweden), 307009 Sunset Yellow (William), Aizen Food Yellow No.6 (HCC), FD&C Yellow No.6 (ICI), Sun Yellow A—CE (Fran), Yellow Orange Specially Pure 85 (Bay);上海染料研究所

8. 酸性蓝9(D&C Blue No.4)

C.I. Acid Blue 9 (42090)	质　量　指　标	
染料类属: 三苯甲烷　　色调: 亮绿蓝	挥发物(135°C)、氯化物和硫酸盐	
分子式: $C_{37}H_{42}N_4O_9S_3$　　M_r: 782.54	(以钠盐计)总量w/%	≤15

续表

C.I. Acid Blue 9 (42090)

结构式:

各国名称或商品名(厂家): Blue No.205 (Japan), FD&C Blue No.1 (BASF);上海染料研究所

质量指标	
水不溶物w/%	<0.2
无色母体w/%	<5
o-,m-,p-磺基苯甲醛(铵盐)w/%	<1.5
N-乙基-N-(m-磺基苯)对氨基苯磺酸(铵盐)w/%	<0.3
副色素w/%	<6
铬(以Cr计)含量/mg·kg^{-1}	<50
铅(以Pb计)含量/mg·kg^{-1}	<20
砷(以As计)含量/mg·kg^{-1}	<3
汞(以Hg计)含量/mg·kg^{-1}	<1
总色素含量w/%	>85

9. 酸性橙24(D&C Brown No.1)

C.I. Acid Orange 24 (20170)

染料类属: 双偶氮　　色调: 浅橙棕

分子式: $C_{20}H_{17}N_4O_6SNa$　　M_r: 448.43

结构式:

各国名称或商品名(厂家): Brown No.201 (Japan), C-Ext Braun4 (Germany)

质量指标	
挥发物(135℃)、氯化物和硫酸盐(以钠盐计)w/%	<16
水不溶物w/%	<0.2
对氨基苯磺酸钠盐w/%	<0.2
间苯二酚w/%	<0.2
二甲代苯胺w/%	<0.2
4{[5-[(4-磺苯基偶氮)-2,4-二羟苯基]偶氮}苯磺酸二钠盐w/%	<3
4{[5-[(2,4-二甲基苯基偶氮)-2,4-二羟苯基]偶氮}苯磺酸单钠盐w/%	>29, <39
4{[5-[(2,5-二甲基苯基偶氮)-2,4-二羟苯基]偶氮}苯磺酸单钠盐w/%	>12, <17
4{[5-[(2,3-二甲基苯基偶氮)-2,4-二羟苯基]偶氮}苯磺酸单钠盐w/%	>6, <13
4{[5-[(2-乙苯基偶氮)-2,4-二羟苯基]偶氮}苯磺酸单钠盐w/%	>5, <12
4{[5-[(3,4-二乙基苯基偶氮)-2,4-二羟苯基]偶氮}苯磺酸单钠盐w/%	>3, <9
4{[5-[(2,6-二乙基苯基偶氮)-2,4-二羟苯基]偶氮}苯磺酸单钠盐w/%	>3, <8
4{[5-[(4-乙苯基偶氮)-2,4-二羟苯基]偶氮}苯磺酸单钠盐w/%	>2, <8
铅(以Pb计)含量/mg·kg^{-1}	<20
砷(以As计)含量/mg·kg^{-1}	<3
汞(以Hg计)含量/mg·kg^{-1}	<1
总色素含量w/%	>84

10. 酸性绿25(D&C Green No.5)

C.I. Acid Green 25 (61570)

染料类属：蒽醌　　色调：稍暗蓝绿

分子式：$C_{28}H_{20}N_2O_8S_2Na$　　M_r：622.57

结构式：

NaO₃S、NH、CH₃、O、O、NH、CH₃、NaO₃S

各国名称或商品名(厂家)：Green No.201 (Japan), c－Grun 11 (Germany), 308220 Alizarin Green (Williams), D&C Green *5 K－7015(Kohnstamm); 上海染化十二厂、浙江宁波向阳化工厂、辽宁丹东染料厂

质量指标	
挥发物(135°C)、氯化物和硫酸盐(以钠盐计)w/%	<20
水溶物w/%	<0.2
1,4－二羟基蒽醌w/%	<0.2
磺化甲苯胺w/%	<0.2
p－甲苯胺w/%	<0.0015
单磺化溶剂绿3和外用酸性紫43总量w/%	<3
铅(以Pb计)含量/mg·kg⁻¹	<20
砷(以As计)含量/mg·kg⁻¹	<3
汞(以汞计)含量/mg·kg⁻¹	<1
总色素含量w/%	>80

11. 溶剂绿3(D&C Green No.6)

C.I. Solvent Green 3 (61565)

染料类属：蒽醌　　色调：蓝绿

分子式：$C_{28}H_{22}N_2O_2$　　M_r：418.50

结构式：

O、NH、CH₃、O、NH、CH₃

各国名称或商品名(厂家)：308221 Oil Green (William), D&C Green *6K－7016(Kohnstamm)

质量指标	
挥发物(135°C)w/%	<2.0
水不溶物w/%	<0.3
四氯化碳不溶物w/%	<1.5
p－甲苯胺w/%	<0.1
1,4－二羟基蒽酮w/%	<0.2
1－羟基－4－[(4甲苯基)氨基]－9,10－蒽二酮w/%	<5.0
铅(以Pb计)含量/mg·kg⁻¹	<20
砷(以As计)含量/mg·kg⁻¹	<3
汞(以Hg计)含量/mg·kg⁻¹	<1
总色素含量w/%	>96

12. 溶剂绿8(D&C Green No.8)

C.I. Solvent Green 7(59040)

染料类属：芘染料　　色调：黄绿

分子式：$C_{16}H_7O_{10}S_3Na_3$　　M_r：524.37

质量指标	
挥发物(135°C)w/%	<15
水不溶物w/%	<0.2

续表

C.I. Solvent Green 7(59040)	质 量 指 标	
结构式:	氯化物和硫酸盐(以钠盐计)w/%	<20
	1,3,6-芘三磺酸三钠盐w/%	<6
	1,3,6-芘四磺酸四钠盐w/%	<1
	芘w/%	<0.2
	铅(以Pb计)含量/$mg\cdot kg^{-1}$	<20
各国名称或商品名(厂家): Green No.204 (Japan),	砷(以As计)含量/$mg\cdot kg^{-1}$	<3
308223 Pyranine (Willams), D&C Green	汞(以Hg计)含量/$mg\cdot kg^{-1}$	<1
#K-7157(Kohnstamm)	总色素含量w/%	>65

13. 酸性橙7(D&C Orange No.4)

C.I. Acid Orange 7(15510)	质 量 指 标	
染料类属: 单偶氮 色调: 亮橙	挥发物(135°C)、氯化物和硫酸盐	
分子式: $C_{16}H_{11}N_2O_4SNa$ M_r: 350.32	(以钠盐计)w/%	<13
结构式:	水不溶物w/%	<0.2
	2-萘酚w/%	<0.4
	4,4'-[二偶氮氨基]-二苯磺酸w/%	<0.1
	对氨基苯磺酸钠盐w/%	<0.2
各国名称或商品名(厂家): Orange No.205(Japan),	副色素w/%	<3
C-Ext Orange 8(Germany),307005 Orange	铅(以Pb计)含量/$mg\cdot kg^{-1}$	<20
II(Williams), Acid Orange (AKzo), Lissamine	砷(以As计)含量/$mg\cdot kg^{-1}$	<3
Orange G(ICI),Mitsui Acid Orange II(三井东压);北京	汞(以Hg计)含量/$mg\cdot kg^{-1}$	<1
市染色总厂、天津市染化一厂、辽宁丹东染料厂、上海染料	总色素含量w/%	>87
化工厂、四川重庆染料厂		

14. 溶剂红72(D&C Orange No.5)

C.I. Solvent Red 72(45370 : 1)	质 量 指 标	
染料类属: 荧光素 色调: 红橙	挥发物(135°C)、卤化物和硫酸盐	
分子式: $C_{20}H_{10}O_5Br_2$ M_r: 490.10	(以钠盐计)w/%	<10
结构式:	不溶物(碱溶液)w/%	<0.3
	4',5'-二溴荧光素w/%	50~65
	2',4',5'-三溴荧光素w/%	30~40
	2',4',5',7'-四溴荧光素w/%	10
	2',4'-和2',5'-二溴荧光素总量w/%	<2
	4'-溴荧光素w/%	<2

续表

C.I. Solvent Red 72(45370 : 1)	质 量 指 标	
各国名称或商品名(厂家): Orange No.201 (Japan), C-Rot 27 (Germany), Ariabel Flame 300509 (Williams),6305 Di Bromo Orange (Whittaker, Clark & Daniels), C14-O33 Dibromo (Sun), Hi Tri Di Bromo Indelible 25-2655 (Hilton-Davis-Thomasset)	荧光素w/%	<1
	苯二甲酸w/%	<1
	2(3,5-二溴-2,4-二羟基苯甲酰基)苯甲酸w/%	<0.5
	溴代间苯二酚w/%	<0.4
	铅(以Pb计)含量/$mg \cdot kg^{-1}$	20
	砷(以As计)含量/$mg \cdot kg^{-1}$	3
	汞(以Hg计)含量/$mg \cdot kg^{-1}$	1
	总色素含量w/%	>90

15. 溶剂红73(D&C Orange No.10)

C.I. Solvent Red 73 (45425 : 1)	质 量 指 标	
染料类属: 荧光素　　色调: 红橙 分子式: $C_{20}H_{10}O_5I_2$　　M_r: 584.10 结构式: 各国名称或商品名(厂家): Orange No.206(Japan)	挥发物(135℃)、氯化物和硫酸盐(以钠盐计)w/%	<8
	不溶物(碱溶液)w/%	<0.5
	苯二甲酸w/%	<0.5
	2-[3′,5′-二碘-2′,4′-二羟基苯甲酰基]苯甲酸w/%	<0.5
	荧光素w/%	<1
	4′-碘荧光素w/%	<3
	2′,4′-和2′,5′-二碘荧光素w/%	<2
	2′,4′,5′-三碘荧光素w/%	<35
	2′,4′,5′,7′-四碘荧光素w/%	<10
	4′,5′-二碘荧光素w/%	60~95
	铅(以Pb计)含量/$mg \cdot kg^{-1}$	<20
	砷(以As计)含量/$mg \cdot kg^{-1}$	<3
	汞(以Hg计)含量/$mg \cdot kg^{-1}$	<1
	总色素含量w/%	>92

16. 酸性红95(D&C Orange No.11)

C.I.Acid Red 95 (45425)	质 量 指 标	
染料类属: 呫吨　　色调: 猩红 分子式: $C_{20}H_8N_2O_5I_2$　　M_r: 628.07	挥发物(135℃)、卤化物和硫酸盐(以钠盐计)w/%	<8

续表

C.I.Acid Red 95 (45425)	质 量 指 标	
结构式:	水不溶物w/%	<0.5
	苯二甲酸w/%	<0.5
	2-[3′,5′-二碘-2′,4′-二羟基苯甲酰基]苯甲酸钠盐w/%	<0.5
	荧光素(二钠盐)w/%	<1
	4′-碘荧光素(二钠盐)w/%	<3
	2′,4′-和2′,5′-二碘荧光素w/%	<2
	2′,4′,5′-三碘荧光素w/%	<35
各国名称或商品名(厂家): Orange No.207 (Japan)	2′,4′,5′,7′-四碘荧光素(二钠盐)w/%	<10
	4′,5′-二碘荧光素(二钠盐)w/%	60~95
	铅(以Pb计)含量/mg·kg^{-1}	<20
	砷(以As计)含量/mg·kg^{-1}	<3
	汞(以Hg计)含量/mg·kg^{-1}	<1
	总色素含量w/%	>92

17. 颜料橙5(D&C Orange No.17)

C.I. Pigment Orange 5 (12075)	质 量 指 标	
染料类属: 单偶氮　　色调: 亮橙	挥发物(135°C)w/%	<5.0
分子式: $C_{16}H_{10}N_4O_5$　　M_r: 338.28	硫酸化灰分w/%	<1.0
结构式:	甲苯不溶物w/%	<1.5
	2,4-二硝基苯胺w/%	<0.2
	β-萘酚w/%	<0.2
	纯染料w/%	>90.0

各国名称或商品名(厂家): Orange No.203(Japan),6517 D&C Orange 17 (Whittaker, Clark & Daniels), C76-001 Permanent Orange (Sun), Monolite Orange 2R(ICI) Hansa Orange RN (FH), Helfo Fast Orange RN (Bay);永固橙(上海染化十二厂)

注: 1989年美国FDC已禁止使用于化妆品

18. 颜料红57(D&C Red No.6)

C.I. Pigment Red 57 (15850)

染料类属: 单偶氮　　色调: 中等红色

分子式: $C_{18}H_{12}N_2O_6SNa_2$　　M_r: 430.34

结构式:

SO_3Na　HO　COONa

H_3C—⟨苯环⟩—N=N—⟨萘环⟩

各国名称或商品名(厂家): Red No.201 (Japan),D&C Red #6 Kohnstamm), Rubine Toner 4B(ICI),Permanent rubine L6B LTb (Hoechst), Sicomet Red P15850 Ca (BASF), Lithol rubine BK (Sandoz);上海染化一厂、上海染化五厂、天津染化六厂、甘肃甘谷油墨厂

质量指标	
挥发物(135°C)、氯化物和硫酸盐(以钠盐计)w/%	<10
乙醚可溶物	通过
2-氨基-5-甲基苯磺酸(钠盐)w/%	<0.2
3-羟基-2-萘甲酸(钠盐)w/%	<0.4
3-羟基-4[(4-甲基苯基)偶氮]-2萘甲酸(钠盐)w/%	<0.5
p-甲苯胺含量/mg·kg^{-1}	<15
铅(以Pb计)含量/mg·kg^{-1}	<20
砷(以As计)含量/mg·kg^{-1}	<3
汞(以Hg计)含量/mg·kg^{-1}	<1
总色素含量w/%	>90

19. 颜料红57：1(D&C Red No.7)

C.I. Pigment Red 57：1 (15850：1)

染料类属: 单偶氮　　色调: 蓝红

分子式: $C_{18}H_{12}N_2O_6SCa$　　M_r: 424.44

结构式:

$SO_3Ca_{1/2}$　HO　$COOCa_{1/2}$

H_3C—⟨苯环⟩—N=N—⟨萘环⟩

各国名称或商品名(厂家): Red No.202 (Japan), Lithol Rubine 4632G,4631K,4581D (BASF),Rubine Toner 4B (ICI),Lithol rubine BK(Sandoz),Irgalite rubine 4B,4BD (Cibageigg);立索尔宝红BK (上海染化一厂、上海染化五厂、天津染化六厂)

质量指标	
挥发物(135°C)、氯化物和硫酸盐(以钠盐计)w/%	<10
乙醚可溶物	通过
2-氨基-5-甲基苯磺酸(钙盐)w/%	<0.2
3-羟基-2-萘甲酸(钙盐)w/%	<0.4
3-羟基-4-[(4甲基苯基)偶氮]-2萘甲酸(钙盐)w/%	<0.5
p-甲苯胺含量/mg·kg^{-1}	<15
铅(以Pb计)含量/mg·kg^{-1}	<20
砷(以As计)含量/mg·kg^{-1}	<3
汞(以Hg计)含量/mg·kg^{-1}	<1
总色素含量w/%	>90

20. 颜料红53(D&C Red No.8)

C.I. Pigment Red 53(15585)

染料类属: 单偶氮　　色调: 橙

分子式: $C_{17}H_{12}N_4SNaCl$　　M_r: 398.80

质量指标	
挥发物(135°C)w/%	<10.0
醚类提取物(异丙醚)w/%	<0.5

续表

C.I. Pigment Red 53(15585)	质　量　指　标	
结构式:	色淀红胺(2－氯－5－氨基甲苯－4－磺酸)w/%	<0.2
	β－萘酚w/%	<0.2
	氯化物和硫酸盐(钠盐)w/%	<5.0
	混合氧化物w/%	<1.0
	纯染料w/%	>85.0
各国名称或商品名(厂家): Red No.203 (Japan), C－Rot 55(Germany), D&C Red #8 K－7043 (Kohnstamm)		

注: 1989年开始美国FDC已禁止使用于化妆品.

21. 颜料红53：1(D&C Red No.9)

C.I. Pigment Red 53：1(15585：1)	质　量　指　标	
染料类属: 单偶氮　色调: 黄红	挥发物(135℃)w/%	<5.0
分子式: $C_{17}H_{12}N_2O_4SBa_{1/2}Cl$　M_r: 444.46	醚提取物(异丙醚)w/%	<0.5
结构式:	色淀红胺(2－氯－5－氨基甲苯－4－磺酸)w/%	<0.2
	β－萘酚w/%	<0.2
	氯化物和硫酸盐(钠盐)w/%	<0.6
	铁和铝的氧化物w/%	<1.0
	纯染料w/%	>87.0
各国名称或商品名(厂家): Red No.204 (Japan), C－Rot 55Lake (Germany).Vulcafor Red 2R (ICI), Lake red toner LCLL (Hoechst), Irgalite red CBN、CBT、MBC(Cibageigy);金光红C、莱克红C或色淀红C(天津染化六厂、上海染化一厂、天津油墨厂、上海油墨厂)		

注: 1989年开始美国FDC已禁止使用于化妆品.

22. 溶剂红23(D&C Red No.17)

C.I. Solvent Red 23(26100)	质　量　指　标	
染料类属: 双偶氮　色调: 稍暗蓝红	挥发物(135℃)w/%	<5.0
分子式: $C_{22}H_{16}N_4O$　M_r: 352.40	水和甲苯不溶物w/%	<0.5
结构式:	2－萘酚w/%	<0.2
	1－(苯基偶氮)－2－萘酚w/%	<3.0
	1[[2－(苯基偶氮)苯基]偶氮]－2－萘酚w/%	<2.0
	铅(以Pb计)含量/mg·kg⁻¹	<20
	砷(以As计)含量/mg·kg⁻¹	<3

续表

C.I. Solvent Red 23(26100)	质 量 指 标	
各国名称或商品名(厂家): Red No.225(Japan),Oil Red 308203(Williams),D&C Red *17 K－7007(Kohnstamm)	汞(以Hg计)含量/mg·kg⁻¹	<1
	氯化物和硫酸盐(以钠盐计)w/%	<3
	苯胺w/%	<0.2
	4－氨基偶氮苯w/%	<0.1
	总色素含量w/%	>90

23. 盐基紫10(D&C Red No.19)

C.I. Basic Violet 10 (45170)		质 量 指 标	
染料类属: 咕吨	色调: 正蓝红	挥发物(135°C)w/%	<5.0
分子式: $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$	M_r: 479.02	水不溶物w/%	<1.0
结构式:		乙醚提取物(由酸性溶液)w/%	<0.5
		二乙基－m－氨基酚w/%	<0.2
		氯化物和硫酸盐(钠盐)w/%	<2.0
		混合氧化物w/%	<1.0
		纯染料w/%	>92.0

各国名称或商品名(厂家): Red No.213 (Japan),C－Ext Rot27 (Germany), Rhodamine 308071 (Williams), Rhodamine C21－002 (sun),D&C Red *19 K－7029 (Kohnstamm), Rhodamine BN(ICI), Rhodamine B (Akzo,BASF, Cibageigy,ICI,Sandoz,住友);碱性玫瑰精(天津津西化工厂、湖南新化染化厂、山东德州染化厂)

注: 1989年开始美国FDC已禁止使用于化妆品.

24. 溶剂红43(D&C Red No.21)

C.I. Solvent Red 43(45380:2)		质 量 指 标	
染料类属: 荧光素	色调: 蓝紫	挥发物(135°C),卤化物和硫酸盐(以钠盐计)w/%	<10
分子式: $C_{20}H_8OBr_4$	M_r: 647.90	不溶物(碱溶液)w/%	<0.5
结构式:		苯二甲酸w/%	<1
		2－(3,5－二溴－2,4－二羟基苯甲酰基)苯甲酸w/%	<0.5
		2',4',5',7'－四溴荧光素(乙酯)w/%	<1
		溴代间苯二酚w/%	<0.4
		荧光素w/%	<0.2
		单溴和双溴荧光素总量w/%	<2

续表

C.I. Solvent Red 43(45380:2)	质 量 指 标	
各国名称或商品名(厂家): Red No.223(Japan),Ariabel Cerise 300510 (Williams), Bromo C14－032(Sun),Light Bromo 6921(Whittaker,Clark & Daniels)Pale Bromo 25－3621,Indelible(Hilton－Davis－Thomasset)	三溴荧光素w/%	<11
	四溴荧光素w/%	>87
	铅(以Pb计)含量/mg·kg^{-1}	<20
	砷(以As计)含量/mg·kg^{-1}	<3
	汞(以Hg计)含量/mg·kg^{-1}	<1
	总色素含量w/%	>90

25. 溶剂红87(D&C Red No.22)

C.I. Solvent Red 87(453802)	质 量 指 标	
染料类属: 呫吨　　色调: 黄紫	挥发物(135°C)、卤化物和硫酸盐	
分子式: $C_{20}H_6O_5Na_2Br_4$　　M_r: 691.86	(以钠盐计)w/%	<10
结构式:	水不溶物w/%	<0.5
	苯二甲酸钠盐w/%	<1
	2－(3,5－二溴－2,4－二羟苯	
	苯甲酰基)苯甲酸w/%	<0.5
	2′,4′,5′,7′－四溴荧光素(乙酯)w/%	<1
	溴代间苯二酚w/%	<0.4
	单溴和双溴荧光素二钠盐总量w/%	<2
各国名称或商品名(厂家): Red No.203(1)(Japan),Eosin YS 25－0500E (Hilton－Davis－Tho masset), D&C Red #22K－7008 (Kohnstamm);天津染化二厂	三溴荧光素二钠盐w/%	<25
	2′,4′,5′,7′－四溴荧光素w/%	>72
	铅(以Pb计)含量/mg·kg^{-1}	<20
	砷(以As计)含量/mg·kg^{-1}	<3
	汞(以Hg计)含量/mg·kg^{-1}	<1
	总色素含量w/%	>90

26. 溶剂红48(D&C Red No.27)

C.I. Solvent Red 48(45410：1)	质 量 指 标	
染料类属: 荧光素　　色调: 蓝紫	挥发物(135°C)、卤化物和硫酸盐	
分子式: $C_{20}H_4O_5Cl_4Br_4$　　M_r: 785.68	(以钠盐计)w/%	<10

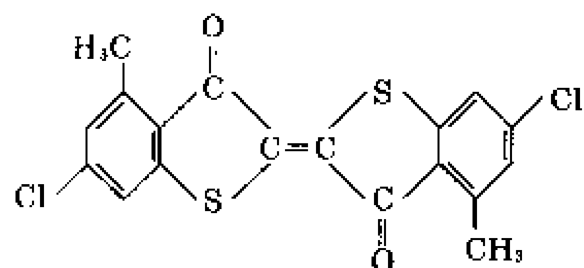
续表

C.I. Solvent Red 48(45410 : 1)	质量指标	
结构式:	不溶物(碱性溶液)w/%	≤0.5
	四氯苯二甲酸w/%	≤1.2
	溴代间苯二酚w/%	≤0.4
	2,3,4,5－四氯－6－(3,5－二溴－2,4－二羟基苯甲酰基)苯甲酸w/%	≤0.7
	2′,4′,5′,7′－四溴－4,5,6,7－四氯荧光素(乙酯)w/%	≤2
各国名称或商品名(厂家): D&C Red # 27K－7053 (Kohnstamm),Di Halo Bromo (Whittaker, Clark & Daniels),Veri Pur Pink Indelible 25－3427(Hilton－Davis－Thomasset)	低卤代副色素w/%	≤4
	铅(以Pb计)含量/mg·kg^{-1}	≤20
	砷(以As计)含量/mg·kg^{-1}	≤3
	汞(以Hg计)含量/mg·kg^{-1}	≤1
	总色素含量w/%	≥90

27. 酸性红92(D&C Red No.28)

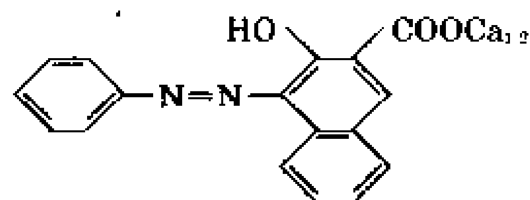
C.I. Acid Red 92 (45410)	质量指标	
染料类属: 呫吨　　色调: 浅蓝紫	挥发物(135°C)、卤化物和硫酸盐(以钠盐计)w/%	≤15
分子式: $C_{20}H_2O_5Na_2Cl_4Br_4$　　M_r: 829.64	不溶物(碱溶液)w/%	≤0.5
结构式:	四氯苯二甲酸w/%	≤1.2
	溴代间苯二酚w/%	≤0.4
	2,3,4,5－四氯－6－(3,5－二溴－2,4－二羟基苯甲酰基)苯甲酸w/%	≤0.7
	2′,4′,5′,7′－四溴－4,5,6,7－四氯荧光素(乙酯)w/%	≤2
各国名称或商品名(厂家): Phloxine B25－0906E (Hilton－Davis－Thomasset),D&C Red # 28 K－7054 (Kohnstamm)	低卤代副色素w/%	≤4
	铅(以Pb计)含量/mg·kg^{-1}	≤20
	砷(以As计)含量/mg·kg^{-1}	≤3
	汞(以Hg计)含量/mg·kg^{-1}	≤1
	总色素含量w/%	≥85

28. 还原红1(D&C Red No.30)

C.I. Vat Red 1 (73360)		质 量 指 标	
染料类属：靛类	色调：浅蓝紫	挥发物(135°C)w/%	<5
分子式：$C_{18}H_{10}O_2S_2Cl_2$	M_r：393.30	氯化物和硫酸盐(以钠盐计)w/%	<3
结构式：		丙酮可溶物w/%	<5
		铅(以Pb计)含量/mg·kg⁻¹	<20
		砷(以As计)含量/mg·kg⁻¹	<3
		汞(以汞计)含量/mg·kg⁻¹	<1
		总色素含量w/%	>90

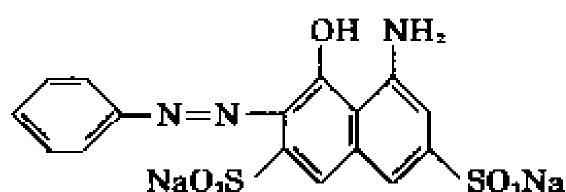
各国名称或商品名(厂家)：Red No.226 (Japan), C－Rot 28 (Germany), Antinolo Pink R(Aena), Cibanone Brilliant Pink R (Ciba), He lindon Pink R(FH), Mikethrene Brilliant Pink R (MDW),Nihonthrone Brilliant Pink R (NSK)

29. 颜料红64：1(D&C Red No.31)

C.I.Pigment Red 64：1(15800：1)		质 量 指 标	
染料类属：单偶氮	色调：蓝红	挥发物(135°C)、氯化物和硫酸盐(以钠盐计)w/%	<10
分子式：$C_{17}H_{17}N_2O_3Ca_{1/2}$	M_r：311.33	苯胺w/%	<0.2
结构式：		3－羟基－2－萘甲酸(钙盐)w/%	<0.4
		副色素w/%	<1
		铅(以Pb计)含量/mg·kg⁻¹	<20
		砷(以As计)含量/mg·kg⁻¹	<3
		汞(以Hg计)含量/mg·kg⁻¹	<1
		总色素含量w/%	>90

各国名称或商品名(厂家)：Red No.219 (Japan), Lithol bordeaux 2R.Bordeaux 10B (日本染料), Irgalite bordeaux 2 RCS (Cibageigy), Sanyo marcom (日本山阳);立索尔紫红2R(上海染化一厂)

30. 酸性红33(D&C Red No.33)

C.I.Acid Red 33 (17200)		质 量 指 标	
染料类属：单偶氮	色调：淡暗蓝红	挥发物(135°C)w/%	<6.0
分子式：$C_{16}H_{11}N_3O_7S_2Na_2$	M_r：467.38	水不溶物w/%	<1.0
结构式：		醚提取物w/%	<0.5
		苯胺w/%	<0.2
		氯化物和硫酸盐(钠盐)w/%	<10.0
		混合氧化物w/%	<1.0
		纯染料w/%	>82.0

各国名称或商品名(厂家)：Red No.227(Japan),Rad 10B 307002(Williams),D&C Red "33 K－7057(Kohnstamm)

31. 颜料红63：1(D&C Red No.34)

C.I. Pigment Red 63：1(15880：1)		质 量 指 标	
染料类属：单偶氮	色调：栗色	挥发物(135°C)、氯化物硫酸盐	
分子式：$C_{21}H_{12}N_2O_6SCa$	M_r：460.47	(以钠盐计)总量w/%	≤15
结构式：		2－氨基－1－萘磺酸w/%	≤0.2
		3－羟基－2－萘甲酸w/%	≤0.4
		副色素w/%	≤4
		铅(以Pb计)含量/mg·kg^{-1}	≤20
		砷(以As计)含量/mg·kg^{-1}	≤3
		汞(以Hg计)含量/mg·kg^{-1}	≤1
		总色素含量w/%	≥85

各国名称或商品名(厂家)：Red No.220(Japan),C－Rot14(Germany),Sicomet Red P15880Ca (BASF),Lacquer Maroon 6534(Whittaker, Clark & Daniels), Rangoon Maroon C24－012(Sun), D&C Red＃34 Lake K－7122(Kohnstamm);上海染化一厂

32. 颜料红4(D&C Red No.36)

C.I. Pigment Red 4(12085)		质 量 指 标	
染料类属：单偶氮	色调：亮浅黄红	挥发物(135°C)w/%	≤5.0
分子式：$C_{16}H_{10}N_3O_3Cl$	M_r：327.73	硫酸化灰分w/%	≤1.0
结构式：		甲苯不溶物w/%	≤1.0
		o－氯－p－硝基苯胺w/%	≤0.2
		β－萘酚w/%	≤0.2
		纯染料w/%	≥90.0

各国名称或商品名(厂家)：Red No.228(Japan),CRot－1(Germany),Sicomet Red P12085 (BASF),Tiger Orange 25－3236(Hilton－Davis－Thomasset, Coral Orange 6636 (Whittaker, Clark & Danielsl),D&C Red ＃36 K－7600(Kohnstamm), Flaming Red C23－009(Sun).

33. 溶剂紫13(D&C Violet No.2)

C.I. Solvent Violet 13(60725)		质 量 指 标	
染料类属：蒽醌	色调：淡暗紫蓝	挥发物(135°C)w/%	≤2.0
分子式：$C_{21}H_{15}NO_3$	M_r：329.35	四氯化碳和水不溶物w/%	≤0.5

续表

C.I. Solvent Violet 13(60725)	质　量　指　标	
结构式:	β－甲苯胺 w/%	<0.2
	1－羟基－9,10－蒽二酮 w/%	<0.5
	1,4－二羟基－9,10－蒽二酮 w/%	<0.5
	副色素 w/%	<1.0
	铅(以Pb计)含量/$mg \cdot kg^{-1}$	<20
	砷(以As计)含量/$mg \cdot kg^{-1}$	<3
	总色素含量 w/%	>96.0

各国名称或商品名(厂家): Violet No.201(Japan), C－Ext. Violett18(Germany),Oil Violet 308140(Williams), D&C Violet *2 K－7014(Kohnstamm)

34. 溶剂黄94(D&C Yellow No.7)

C.I. Solvent Yellow 94(45350 : 1)		质　量　指　标	
染料类属: 荧光素	色调: 淡红黄	水分、氯化物和硫酸盐(以钠盐计)总量 w/%	<6
分子式: $C_{20}H_{12}O_5$	M_r: 332.31	碱性水溶液不溶物 w/%	<0.5
结构式:		间苯二酚 w/%	<0.5
		苯二甲酸 w/%	<0.5
		2－(2,4－二羟基苯酰基)苯甲酸 w/%	<0.5
		铅(以Pb计)含量/$mg \cdot kg^{-1}$	<20
		砷(以As计)含量/$mg \cdot kg^{-1}$	<3
		汞(以Hg计)含量/$mg \cdot kg^{-1}$	<1
		总色素含量 w/%	<94

各国名称或商品名(厂家): Yellow No.201(Japan), C－Ext.Gelb 16(Germany), Sicoment Uranine75(BASF), D&C Yellow *7 K－7133(Kohnstamm), Hidacid Fluoresecien, Purified 25－0932E(Hilton－Davis－Thomasset)

35. 酸性黄73(D&C Yellow No.8)

C.I. Acid Yellow 73(45350)		质　量　指　标	
染料类属: 咕吨	色调: 淡红黄	水分、氯化物和硫酸盐	
分子式: $C_{20}H_{10}O_5Na_2$	M_r: 376.27	(以钠盐计)总量 w/%	<15

续表

C.I. Acid Yellow 73(45350)	质 量 指 标	
结构式:	碱性水溶液不溶物w/%	<0.3
	间苯二酚w/%	<0.5
	苯二甲酸w/%	<1
	2-(2,4-二羟基苯甲酰)苯甲酸w/%	<0.5
	铅(以Pb计)/$mg \cdot kg^{-1}$	<20
	砷(以As计)/$mg \cdot kg^{-1}$	<3
	汞(以Hg计)/$mg \cdot kg^{-1}$	<1
	总色素含量w/%	>85

各国名称或商品名(厂家): Yellow No.202(Japan),Uranine 308225(Williams),D&C Yellow #8 K-7006(Kohnstamm),Uranine34-3058(Hilton-Davis-Thomasset)

36. 酸性黄3(D&C Yellow No.10)

C.I. Acid Yellow 3(47005)		质 量 指 标	
染料类属: 喹啉	色调: 绿黄	挥发物(135°C)w/%	<10.0
分子式: $C_{18}H_{9}NO_{8}S_{2}Na_{2}$	M_r: 477.37	水不溶物w/%	<1.0
结构式:		乙醚提取物w/%	<0.5
		2-甲基喹啉w/%	<0.2
		氯化物和硫酸盐(钠盐)w/%	<6.0
		混合氧化物w/%	<1.0
		纯色素w/%	>82.0

各国名称或商品名(厂家): Yellow No.203(Japan), C-Gelb 11(Germany), Kinolingult (Sweden), Quinoline Yellow 307007 (Williams), D&C Yellow #10 K-7059(Kohnstamm), Sicomet Green Z2755(BASF)

37. 溶剂黄33(D&C Yellow No.11)

C.I. Solvent Yellow 33(47000)		质 量 指 标	
染料类属: 喹啉	色调: 绿黄	挥发物(135°C)w/%	<1
分子式: $C_{18}H_{11}NO_{2}$	M_r: 273.29	乙醇不溶物w/%	<0.4
结构式:		苯二甲酸w/%	<0.3
		2-甲基喹啉w/%	<0.2
		副色素w/%	<5
		铅(以Pb计)含量/$mg \cdot kg^{-1}$	<20
		砷(以As计)含量/$mg \cdot kg^{-1}$	<3
		汞(以Hg计)含量/$mg \cdot kg^{-1}$	<1
		总色素含量w/%	>96

各国名称或商品名(厂家): Yellow No.204(Japan),C-Ext.Gelb 23(Germany), Oil Yellow 308227(Williams), D&C Yellow #11 K-7064(Kohnstamm)

38. 酸性紫43(Ext.D&C Violet No.2)

C.I. Acid Violet 43(60730)

染料类属：蒽醌　　色调：蓝紫

分子式：$C_{21}H_{14}NO_6SNa$　　M_r：431.39

结构式：

各国名称或商品名(厂家)：Alizarin Violet 308139 (Williams)

质量指标	
挥发物(135°C)、氯化物和硫酸盐(以钠盐计)总量w/%	<18
水不溶物w/%	<0.4
1－羟苯－9,10－蒽二酮w/%	<0.2
1,4－二羟基－9,10－蒽二酮w/%	<0.2
p－甲苯胺w/%	<0.1
p－甲苯胺基磺酸(钠盐)w/%	<0.2
铅(以Pb计)含量/mg·kg⁻¹	<20
砷(以As计)含量/mg·kg⁻¹	<3
汞(以Hg计)含量/mg·kg⁻¹	<1
总色素含量w/%	>80

39. 酸性黄1(Ext.D&C Yellow No.7)

C.I. Acid Yellow 1(10316)

染料类属：硝基　　色调：淡绿黄

分子式：$C_{10}H_4N_2O_8SNa_2$　　M_r：358.19

结构式：

质量指标	
挥发物(135°C)、氯化物和硫酸盐(以钠盐计)总量w/%	<15
水不溶物w/%	<0.2
1－萘酚w/%	<0.2
2,4－二硝基－1－萘酚w/%	<0.03
铅(以Pb计)含量/mg·kg⁻¹	<20
砷(以As计)含量/mg·kg⁻¹	<3
汞(以Hg计)含量/mg·kg⁻¹	<1
总色素含量w/%	>85

40. 食品红4(Food Red 4,别名：食用大红)

C.I. Food Red 4(16045)

染料类属：单偶氮　　色调：大红

分子式：$C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$　　M_r：502.44

结构式：

质量指标(FAO/WHO,1984)	
总色素含量w/%	>85
干燥失重w/%	<15
氯化物和硫酸盐(以钠盐计)w/%	<15
水不溶物w/%	<0.2
副色素w/%	<3
非色素有机物的总和w/% [4－氨基萘－1－磺酸,6－羟基萘－2－磺酸,6,6′－氧代二(萘－2－磺酸)]	<0.5
未磺化芳族伯胺w/%	<0.2
砷(以As计)含量/mg·kg⁻¹	<3
铅含量/mg·kg⁻¹	<10
重金属(以Pb计)含量/mg·kg⁻¹	<40

41. 食品红7(Food Red 7)

C.I. Food Red 7(16255)

染料类属：单偶氮　　色调：红色

分子式：$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$　　M_r：604.48

结构式：

NaO_3S—

HO

—N＝N—

NaO_3S—

SO_3Na

性状：红色至深红色粉末，溶于水呈红色，溶于甘油，微溶于乙醇，不溶于油脂。遇浓硫酸呈紫色，稀释后呈红光橙色；遇浓硝酸呈黄色，它的水溶液遇浓盐酸呈红色，加浓氢氧化钠溶液呈棕色。耐光、耐酸性尚好，但耐热性、耐还原性相当弱，耐细菌性也弱，在柠檬酸和酒石酸溶液内稳定。

毒性：LD_{50}(鼠)8000mg/kg，ADI 0～0.75mg/kg

质量指标		GB4480—84		FAO/WHO
项目		高浓级	特浓级	1984
含量w/%	≥	60	82	80
挥发物(135°C)w/%	≤	10	10	20
水不溶物w/%	≤	0.5	0.3	0.2
异丙醚萃取物w/%	≤	0.5	0.3	—
副色素w/%	≤	3	3	1
砷(As)w/%	≤	0.0001	0.0001	3mg/kg
铅(Pb)w/%	≤	0.001	0.001	10mg/kg
氯化物和硫酸盐(钠盐)总量w/%	≤	—	—	20
其他非色素有机物w/%(4－氨基萘－1－磺酸，7－羟基萘－1，3－二磺酸，3－羟基萘－2，7－二磺酸，6－羟基萘－2－磺酸，7－羟基萘－1，3，6－三磺酸)	≤	—	—	0.5
未磺化芳族伯胺w/%	≤	—	—	0.01
乙醚可萃取物w/%	≤	—	—	0.2
重金属(以Pb计)含量/mg·kg⁻¹	≤	—	—	40

市售商品：Aizen Food Red No.102(HCC),Edicol Red CI7 CI7 FG(ICI),Sicoment Cochineal Red 70E 124(BASF),Cochineal Red A Specially Pure (BAY);上海染料研究所

42. 食品红9(Food Red 9, Amaranth,苋菜红)

C.I. Food Red 9(16185)

染料类属：单偶氮　　色调：紫色

分子式：$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$　　M_r：604.46

结构式：

NaO_3S—

HO　SO_3Na

—N＝N—

SO_3Na

性状：棕红色至暗红棕色粉末或颗粒，无臭。耐光，耐热(105°C)强，耐氧化、还原性差。对柠檬酸、酒石酸稳定，遇碱变为暗红色，遇铁、铜退色。易溶于水(17.2g/100ml，21°C)及甘油，微溶于乙醇(0.5g/100ml 50%乙醇)。

毒性：ADI 0～0.5mg/kg(FAO/WHO，1985)，LD_{50}(小鼠，经口)>10g/kg

质量指标		GB4479—84		FAO/WHO
项目		高浓级	特浓级	1984
含量w/%	≥	60	85	85
挥发物(135°C)w/%	≤	10	10	15
水不溶物w/%	≤	0.5	0.5	0.2
异丙醚萃取物w/%	≤	0.5	0.5	—
副染料w/%	≤	3	3	3
砷(以As计)w/%	≤	0.0001	0.0001	3mg/kg
铅(以Pb计)w/%	≤	0.001	0.001	10mg/kg
氯化物及硫酸盐(钠盐)w/%	≤	—	—	15
非色素有机物总量w/%(4－氨基萘－1－磺酸，3－羟基萘－2，7－二磺酸，6－羟基－2－磺酸，7－羟基萘－1，3－二磺酸，7－羟基萘－1，3，6－三磺酸)		—	—	0.5
乙醚可萃物w/%	≤	—	—	0.2
重金属(以Pb计)含量/mg·kg⁻¹	≤	—	—	40

市售商品：Aizen Food Red No.2(HCC),Sicomet Amarath 85E123 (BASF),FD&C Red No.2 (ICI),Naphthol Red S cone, Specially Pure (BAY);上海染料研究所

第七节　天然着色剂

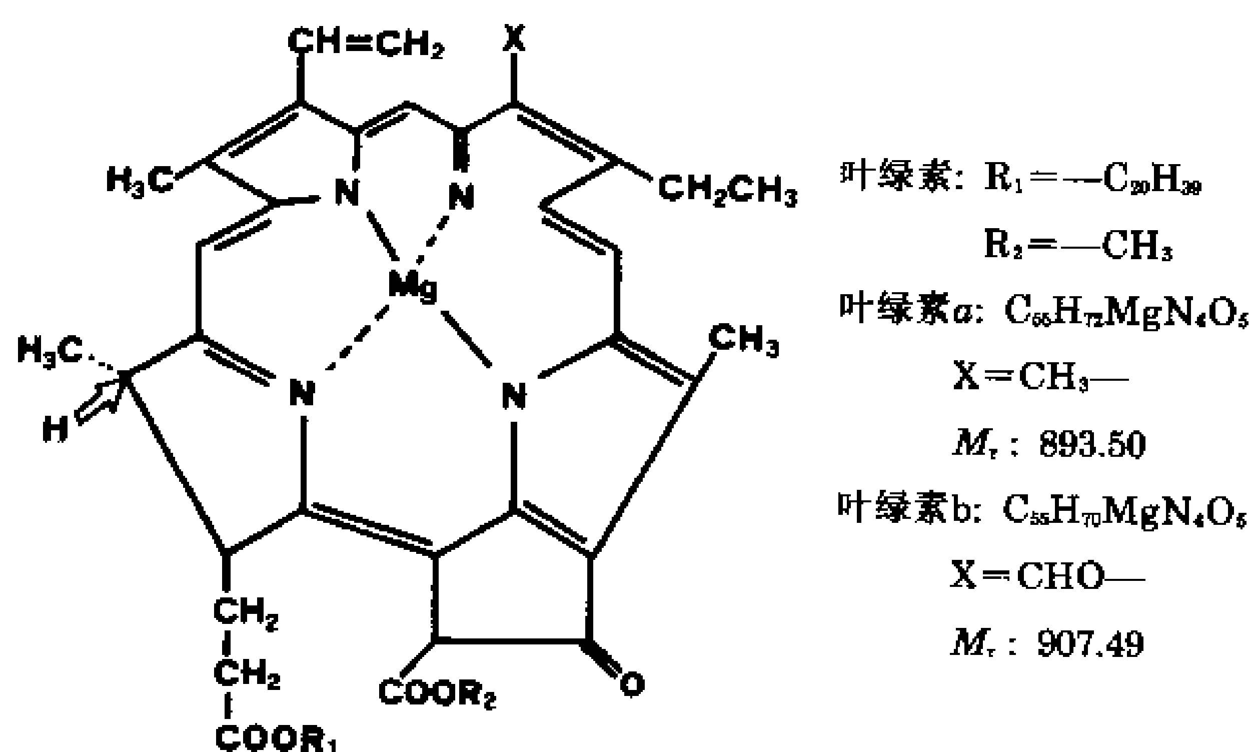
天然着色剂原来只在食品工业的特殊方面使用。近年来，由于对化学合成品的不安全感增加，而越来越重视天然色素。美国、欧共体和日本已开始将天然色素用于化妆品。一般天然着色剂主要包括一些有着色作用的，无毒的植物和动物组织的提取物，天然矿物性着色剂列入无机颜料一起讨论。

天然着色剂的优点是安全性高，色调鲜艳面不刺目，赋有天然感；很多天然着色剂同时也有营养或兼备药理效果。

天然着色剂的缺点是产量小，原料不稳定，价格高，纯度低，含无效物多；多种成分共存，有异味，耐光、耐热性一般较差，易受pH值和金属离子的影响，而发生变色，其上染性也较差，与其他制剂的配伍性也不好，而且，在基质中有可能发生反应面变色。天然着色剂在化妆品的应用上也受到上述因素的限制，有实际应用价值的品种远较食品工业用天然着色剂少。

1. 叶绿素(Chlorophyll)及其衍生物

结构式



叶绿素铜钠或叶绿素铜钾：Mg被Cu取代

R_1,R_2=Na或K。　C.I.No.75810, Natural Green3

叶绿素广泛分布在有光合作用的绿叶植物中。根据侧键的不同(结构式X基团)而有a、b两种，而且，它们按3：1的比例存在。提取叶绿素的主要来源是三叶草、雏菊、菠菜、甘蓝、荨麻等植物叶或蚕粪。医药上用的叶绿素是含镁的络盐，作为市售的绿色色素。多数是用叶绿素铜钠或钾盐。

物理和化学性质　市售叶绿素是暗蓝或暗绿色的块、片或粉末，或粘稠状物质。略带异臭。叶绿素a的熔点150～153°C，叶绿素b的熔点为183～185°C。它对光和热敏感，在稀碱液中可皂化水解成鲜绿色的叶绿酸(盐)、叶绿醇和甲醇；在酸性溶液中可成暗绿至绿褐色脱镁叶绿素。它不溶于水，溶于乙醇、乙醚、丙酮、苯、三氯甲烷和油脂溶剂。其质量指

标(FAO/WHO,1984)：总脱镁叶绿素及其络合物含量(以脱镁叶绿素a的质量分数计)≥10%；残留溶剂，尚需调研；砷(以As计)≤3mg/kg；铅≤10mg/kg；重金属(以Pb计)≤4 mg/kg。

叶绿素铜钠或钾盐为墨绿色粉末，无臭或略带氨臭，易溶于水，略溶于醇和氯仿。水溶液呈透明，无沉淀，偏酸性(pH值在6.5以下)，在有钙离子存在下则有沉淀析出。其耐光性比叶绿素强。叶绿素铜钠的质量指标(GB3262—82)：pH值9.0～10.7；$E^{1\%}_{1cm}$405nm≥568，其组成(以质量分数计)：总铜(Cu)4.0%～6.0%，游离铜(Cu)≤0.025%，砷(As)≤0.0002%，铅(Pb)≤0.0005%，干燥失重≤4.0%，硫酸盐灰分≤36.0%。

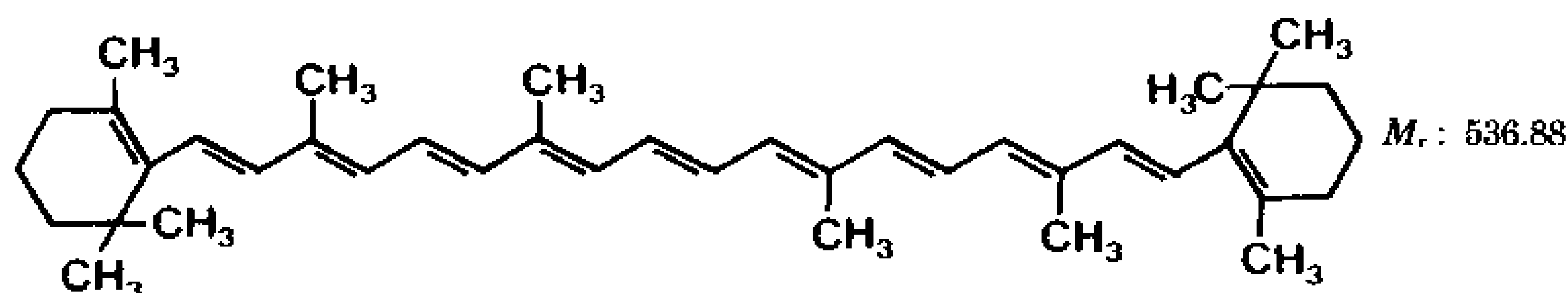
毒性　叶绿素ADI　不作限制性规定(FAO/WHO,1985)。叶绿素铜钠ADI　0～15mg/kg(FAO/WHO,1985)，LD_{50}>10g/kg(小鼠，经口)。

应用　在化妆品中用于油溶或水溶性的膏霜、乳液和醇制品的着色，而对疮伤、皮肤病还有治疗和脱臭的效果，也应用于牙膏中。用于酸性或含钙的化妆品中会产生沉淀，遇硬水则生成不溶性盐而析出。

市售商品　江苏无锡县东庭钱家庄叶绿素厂、山东益都青州蚕桑研究院。

2. β－胡萝卜素(β－Carotene)

结构式　$C_{40}H_{56}$



C.I.No.75130,Natural Yellow26

β－胡萝卜素是天然类胡萝卜素和胡萝卜素中存在的一种胡萝卜素的异构体。它是第一个合成的天然着色剂。它可以从胡萝卜及其他含胡萝卜素的天然物中提取，也可采用人工合成的办法来生产。

物理和化学性质　市售β－胡萝卜素是深红紫至暗红色有光泽的斜方六面体或板状微结晶或结晶性粉末。有轻微异臭和异味。稀溶液呈黄色至橙黄色，浓度增大时带橙色，在极性溶剂中稍带红色。遇氧、热及光不稳定。对碱作用很灵敏。纯的β－胡萝卜素在20°C和CO_2气氛下可长期保存，但在45°C贮存6周就可完全分解；在脂肪和油的溶液或悬浮液中很稳定。它不溶于水、乙醇、甘油和丙二醇。稍溶于沸腾的有机溶剂，如乙醚(w=0.05%)、苯(w=0.2%)、二硫化碳(w=1%)，三氯甲烷(w=0.5%)。在食用油中的溶解度(以质量分数计)约为：室温0.08%，60°C 0.2%，100°C 0.8%。其质量标准(FAO/WHO,1984)(合成品)：含量(以质量分数计)(以β－胡萝卜素反式异构体为主的总色素)≥96%，硫酸盐灰分≤0.1%，副色素(非β－胡萝卜素的类胡萝卜素)≤0.3%，砷(以As计)≤3mg/kg，铅≤10mg/kg，重金属(以Pb计)≤40mg/kg。天然β－胡萝卜素产品含β－胡萝卜素≥0.5%。

毒性　ADI　无特殊规定(FAO/WHO,1984)。LD_{50}>8000mg/kg(油溶液，狗，经

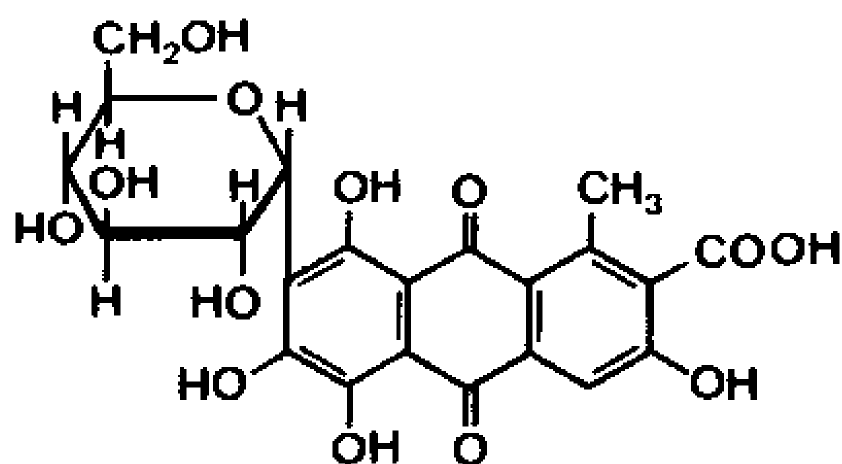
口),GRAS(FDA § 182.5245,1985)。

应用　β－胡萝卜素主要特点是兼有着色剂和营养剂两方面的功能，人体内可把β－胡萝卜素转变为维生素A，1gβ－胡萝卜素相当1666666USP单位的维生素A。可用于各类乳液和膏霜类产品，一般用量2～50mg/kg纯β－胡萝卜素。在抗坏血酸(维生素C)存在时，其稳定性较好。

市售商品　纯β－Carotine结晶粉末No.65638(Roche)，质量分数为22％β－Carotine植物油溶液No.65644，质量分数为30％β－Carotine植物油溶液(Roche);Karotin (Sweden)。

3. 胭脂红和胭脂红提取液(Carmine and cochineal extract)

结构式　$C_{22}H_{20}O_{13}$



M_r: 492.39

胭脂红酸(Carminic acid)　　C.I.No.75470,Natural Red4

胭脂红是以水萃取雌胭脂虫，再在萃取液中添加氢氧化铝经沉淀而得。可制成铝色淀或铝－钙色淀。胭脂红含胭脂酸一般质量分数超过50％胭脂红酸。胭脂红提取液是由甲醇萃取胭脂虫的雌虫后，再除去甲醇而得的浓缩液。

物理和化学性质　胭脂红是带光泽的红色碎片或深红色粉末，溶于碱溶液，微溶于热水，几乎不溶于冷水和稀酸，在大多数溶剂中的溶解度都很小。它作为一种颜料使用，在强的酸和碱作用下其基质会降解，释放出色素。在KOH和K_2CO_3溶液中呈红色，也可溶于硼砂溶液。其质量指标(FCC1981)：含量(以胭脂红酸质量分数计)≥42.0％，砷(以As计)≤1mg/kg，灰分质量分数≤12.0％，铅≤10mg/kg，干燥失重≤20.0％，沙门氏杆菌试验阴性。

胭脂红提取物可以是深红色液体、糊状、块状或粉末，略有特殊臭味。对热、光非常稳定，特别是在酸性条件下更为稳定。溶于水、稀酸稀碱、乙醇、丙二醇，不溶于乙醚和食用油。

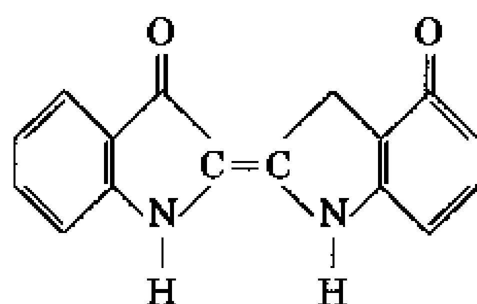
毒性　ADI 0～5mg/kg(FAO/WHO 1985)。LD_{50}8.89g/kg(小鼠，经口)。

应用　胭脂红主要用作口红、眼影制品、乳液和化妆水的着色剂。胭脂红提取物价格较昂贵，应用较少，它逐渐地被焦油类合成着色剂取代，其一般用量为25～1000mg/kg。应注意不要与食品红7(C.I.No.16255,Food Red7(Ponceau 4R)]相混淆。食品红7俗名称为胭脂红(丽春红4R)，它是合成色素，也列入我国化妆品暂用着色剂的清单中。

市售商品　7175 Carmine Red (Whittaker, Clark & Daniels, Carmine acid C－Rot50 (Germany)。

4. 靛蓝(Indigo Blue, 食品蓝1, Food Blue 1)

结构式　$C_{16}H_{10}N_2O_2$



M_r：230.27

C.I.No.73015

物理和化学性质　靛蓝是由蓼蓝的叶制取的一种天然青色素，它是带铜色光泽的暗青色粉末。熔点(分解点)390°C，于300°C升华。不溶于水、乙醇、乙醚。用次硫酸钠、葡萄糖、氢氧化钠还原则成靛白。

毒性　一般公认为安全。

应用　不得用于眼部化妆品。作为青色着色剂可用于其他类的化妆品。

5. 藻类天然颜料[11]

藻类是一类自然界丰产的植物。它的大小尺寸变化很大，从显微镜中可看见的单细胞体直至长达50m的海藻。藻类的细胞结构和排列的变化，形成不同的植物体和含有主颜料和副颜料的光合成器官。大的和微小的藻类产生各种各样的有意义的化学物质，其中也包括一些天然颜料，构成了丰富的可重新使用的未被开发利用的天然资源。

藻类天然颜料包括荧光颜料和非荧光颜料。除上述的叶绿素外，这类天然颜料主要分为两大类：水溶性的藻胆蛋白和脂质可溶的类胡萝卜素。一些国家已批准了一些藻类的颜料用作食品着色剂。日本已批准藻青素可用作食品着色剂。美国已批准β－胡萝卜素和鸡油菌黄质用作食品着色剂。西欧也批准了β－胡萝卜素和虾黄质用作食品色素。这类色素已通过人工培养海藻进行工业化生产。现今，已有市售的藻青素(Spirulina)和β－胡萝卜素(Dunaliella)，它们都是从人工培养的海藻中提取的天然颜料。这类天然颜料在化妆品工业中的应用是很有前途的。

(1) 藻胆蛋白(Phycobiliproteins)

藻胆蛋白是存在于红藻、蓝绿藻和隐芽藻中的颜料。它在这些植物中起着光合成的触觉颜料或光吸收剂的功能。藻胆蛋白可分为两大类：红色(藻红素)和蓝色(藻青素)。它们的发色基团是四吡咯的衍生物，其结构相似于叶绿素、血红素和血红蛋白的发色基团。

它们的光谱特性：R－藻红素(R－Phycoerythrin)可见光吸收峰值566nm，荧光峰值575nm；β－藻红素吸收峰值546nm，荧光峰值575nm；C－藻青素吸收峰值620nm，荧光峰值647nm；别藻青素(Allo－Phycocyanin)吸收峰值650nm，荧光峰值660nm。

藻胆蛋白的荧光和色调在pH5～9范围是稳定的。由于它是与蛋白结合的色素。所以，在pH4.2附近会凝聚和沉淀，其光稳定性较差，藻胆蛋白易溶于冷水和温水，其水溶液稳定，并可长期贮存。在质量分数为100％乙醇中产生沉淀，可溶于质量分数为20％的乙醇水溶液。建议使用的温度为低于60°C。从耐热的蓝绿藻类提取的颜料则耐热性更好。

(2) 类胡萝卜素(Carotenoids)

类胡萝卜素是一类重要的天然色素。在自然界中，每年约产生近亿吨类胡萝卜素。它几乎普遍存在于所有植物之中，而叶绿素经常掩盖了它的存在。它是造成植物亮黄和红色的起因，其颜色如秋天落叶。海藻的类胡萝卜素是一组脂肪或脂环(族)可溶的化合物。大多数的类胡萝卜素是四萜烯。按照化学组成类胡萝卜素可分为两类：类胡萝卜素的碳氢化合物和含氧的类胡萝卜素(如叶黄素)。它们的典型结构如下:

番茄红素(Lycopene)

β－胡萝卜素(β－Carotene)

玉米黄质(Zeaxathin)

鸡油菌黄质(Canathaxanthin)

虾黄质(Astaxathin)

大多数类胡萝卜素含有共轭双键链作为发色基团，单键和双键的交替是类胡萝卜素颜色的起因。它们的颜色可由黄至橙和红至紫色。这取决于双键的数目和极性基团的存在，共轭双键减少黄色调加强；反之，红色调加强。

类胡萝卜素的结构原型为番茄红素，番茄红素是无环化合物，其他类胡萝卜素可看作是一个或半个番茄红素分子的衍生物。

一般说来，类胡萝卜素不溶于水，但溶于油脂和有机溶剂(如己烷、丙酮和乙醚等)。其溶液在紫－绿可见光区域内有1～3个宽带的吸收峰。分子中每增加一个共轭双键，吸收谱峰值红移20nm。

由于在类胡萝卜素中大量双键的存在，故它们对光和氧化作用较敏感。在pH2～7范围内，对pH值不敏感，还原剂对其也没有影响。它们是着色能力较强的着色剂。类胡萝卜素在标准化学单元过程(如漂白、蒸馏和冷冻)中稳定性较好，降解较少。

在藻类中类胡萝卜素主要起着光合成剂和辅助颜料的作用。胡萝卜素主要有保护植物的细胞和组织，防止可见光和光氧化可能的伤害，因而，它们总是与叶绿素在一起存在于植物的类囊体内，起着捕获光能，使这些能量传输到光合成体系中。很多副类胡萝卜素(如虾黄质)存在于海藻的小孔中，它起到向(趋)光性的感受器的作用。

可能用于化妆品工业的海藻提取的类胡萝卜素有：岩藻黄质(棕色)、β－胡萝卜素(橙色)、玉米黄质(黄)、鸡油菌黄质(橙红色)和虾黄质(紫)。可应用于乳液、唇膏和粉底等。

第八节　无机颜料和粉体填充剂

颜料是彩色美容化妆品的一种主要的成分。颜料按其组成可分为有机颜料和无机颜料。在化妆品中，多数含有油脂、表面活性剂、水分、香料和其他添加剂，这些物质会同颜料发生作用而引起渗色、絮凝和分层等。化妆品用的颜料不但要求耐溶剂性能好、分散性能好，而且，还应通过配方和使用试验，选定对香料和油脂以及皮肤分泌物(如汗和脂肪类)没有影响的颜料，否则，在贮存期间会发生褪色和在皮肤上使用后会发生变色。在唇膏和胭脂等色彩浓艳的化妆品中使用的颜料不仅要求色彩艳丽，而且，要求有着色力、遮盖力和耐水性好。这类产品如果耐水性差，则成为色移的原因；耐油性差的颜料，则会发生逐渐地变色，因此，必须使用对热和pH变化稳定，颗粒细小均匀，含水量低，耐光性能好的颜料。此外，还需考虑颜料与基质的配伍问题和微量有害物质限量(如铅、砷和汞)等问题。切忌将工业颜料不加选择和分析就应用于化妆品中的作法。

粉体填充剂(Extender或Filler)也称体质颜料，它是指起填充作用的颜料。化妆品使用的粉体填充剂主要是指碳酸钙、二氧化硅、滑石粉、高岭土、云母粉、膨润土、蒙脱土、水辉石和火山灰等。粉体填充剂的主要特点是：主要起骨架作用，增加粉体的含量；价格较颜料便宜，可降低成本，对产品的总质量影响不显著；遮盖力很弱，其折光指数一般小于1.7。粉体填充剂主要是无机填充剂。近年来，国外市场已出现纤维素、聚丙烯和聚乙烯微球等有机粉体填充剂。粉体填充剂也向多功能化发展，不仅起着填充作用，而且，还有增稠、悬浮、保湿、润滑和摩擦等作用。

一、颜料和粉体填充剂的通性

颜料和粉体填充剂的应用是较复杂的物理－化学问题，不仅在于它的化学组成，而且，它的一般的物理化学性质、光学性能、表面性质和稳定性等都对其颜色和最终产物性质有很大的影响。这些都是制备含颜料和粉剂化妆品必需特别注意的问题。

（一）一般的物理化学性质

1. 外观

颜料的外观是判定质量和决定商品价值的一个重要方面。其外观是根据制造条件、洗净方法、干燥方面、粉碎方法和是否经过表面处理等而不同的。除色浆外，一般粉末状的颜料均为易于流动的干燥细粉，不会结团和发粘，色泽与标号一致。

2. 相对密度、视密度和比容

相对密度是某一温度下物质的密度ρ与水在4℃时的密度之比。它是颜料粒子的真实密度的反映。颜料的相对密度与悬浮介质的相对密度差越大，颜料越容易沉降分离。相对密度主要取决于颜料的化学成分和结晶状态。

视密度(apparent density)也称表观密度，它是用一定的方法震实颜料之后，单位体积颜料所具有的质量。这里的体积是由颜料粒子所占的体积和粒子间的空间所组成。视密度也是观察颜粒粒子状态的一个侧面，它对颜料的性能和使用不会有直接的影响。堆密度(bulk density)是颜料的松装密度，厂家作为仓贮容量的重要依据。

比容是颜料粒子单位质量所占的真实体积，以cm^3/g表示。配方设计时可作为粒子所占容积的参考依据。与视密度和堆密度相对应，也有视比容和堆比容。

3. 颗粒大小、形状和粒度分布

颗粒的大小变化引起一系列颜料光学性能的变化(即光吸收和散射)，即颜料的明度、色调和饱和度都会发生变化。从着色力和遮盖力的比较研究表明：某一种颜料对某一特定波长的光波长的散射都有其最佳的粒度范围。粒度也影响颜料的表面性质和悬浮分散特性，粒度越小，比表面越大，吸附性能越强，悬浮体颗料的沉淀速度与颗粒的半径平方成正比。

颗粒的形状也影响颜料的着色力。针状粒子比球状粒子具有更大的比表面积，会造成更强的吸收能力和散射能力，因而表现出更高的着色能力。一般化妆品多采用球状粒子，特别是粉体填充剂。

粒度分布反映颗粒的粒度的均匀程度。颗粒分布，越不均匀，颜料性能就越差;面粒度差别太大，会影响悬浮体的稳定性。

4. 水分

通常颜料表面总要吸附一定的水分，尽管烘烤得很干的颜料，一旦暴露在空气中仍会吸附水分，直至和周围环境的温度及湿度相对平衡为止。一般水分测定是在105～110℃下烘烤2h后，由其减少的质量求得其含水分百分率。有机颜料在低温真空干燥下除去水分。水分对颜料在油类的分散性有较大的影响，故使用前往往需进行烘干处理。

5. 灰分

通常，不含金属盐的颜料，在理论上是不存在灰分的。但是，市售商品中一般则含有

1%以下的灰分。灰分中的金属离子会受介质作用，溶入介质，能影响颜料的色调和稳定性。

6. 水溶成分和水浸pH值

作为颜料，残留的水溶成分是不可避免，尽管经过纯化，但完全除去水溶成分是很困难的。水溶成分一般为水溶性盐类、不溶于油类或含油量高的乳液。有些成分可能会腐蚀容器，特别是气雾剂的铝容器。

一般，水浸pH值是指颜料悬浮于蒸馏水中时，由溶出的物质所产生的水溶液的pH值。由于颜料为固体，不溶于水或难溶于水，本身有一定的溶解积，因而，随着试样种类、浸渍的条件不同和制造过程中不纯物的影响，pH值会发生变化，这对产物的色调和分散性都有很大的影响。

(二) 光学性质

1. 遮盖力(Hiding power)

颜料加在透明的基料中使之成为不透明，完全盖住基片的黑白格所需的最少颜料量称为遮盖力。遮盖力可用涂料遮盖力计测定。

遮盖力是颜料对光线产生散射和吸收的结果，主要是靠散射，特别是白色颜料，对于彩色颜料则光吸收也起一定的作用。高吸收的黑色颜料也具有很强的遮盖力。遮盖力的光学本质是颜料和存在其周围介质的折光指数之差所造成的。当颜料的折光指数与基质的折光指数相同时是透明的;两者之差越大，表现出的遮盖力就越强。Mitton[12]提出了遮盖力(HP)和折光指数的近似关系式，引入M函数，M函数定义为:

$$M \approx 0.4(n_p - n_0) \qquad 则 HP \propto M^2 \propto 0.16(n_p - n_0)^2$$

n_p为颜料的折光指数($n_p = 1.5 \sim 2.75$)，n_0为介质折光指数(n_0约为1.5)。

颜料的遮盖力还随粒径大小和入射光的波长而变化，在某一入射光波长条件下存在着体现颜料最大遮盖力的最佳粒度。例如金红石型二氧化铁在不同波长光线照射下，即450nm(蓝)、560nm(绿)和590nm(红)，其最佳遮盖力的粒度(颗粒直径)分别为0.14μm、0.19μm和0.21μm。当粒径相当光波的$1/\lambda$时效果最佳。

2. 着色力(Tinting strength)

着色力是某一种颜料与另一基准颜料混合后颜色的强弱能力，通常，以白色颜料为基准去衡量。对于白色颜料比较其着色力，现在采用消色力的方法去进行比较。

着色力是颜料对光线吸收和散射的结果，而主要取决于对光的吸收，吸收能力越大，其着色力越高。其吸收能力主要取决于颜料的化学组成，但颜料颗粒的大小、形状、粒度分布、晶型结构也有一些影响。一般说来，相似色调的颜料，有机颜料比无机颜料着色力要强得多。

(三) 表面性质

1. 比表面积

颜料表面的分子处于力场不均衡的状态，所以，颜料表面总是吸附一定的分子、离子和基团等，粒子越细，表面能越高。比表面积是单位质量的颜料所具有的表面积。颜料的比表面积一般可通过BET法测定，也可通过颜料直径和真实密度求得:

$$S = 6/\rho d$$

式中S为比表面积(m^2/g)，ρ为密度(g/cm^3)，d为颗粒直径(μm)。一般说来，无机颜料粒子的比表面积5.0～50m^2/g，有机颜料粒子的比表面积大约是10～100m^2/g，炭黑则是20～1000m^2/g。

2. 表面电荷

颜料在分散介质中的电荷对颜料的润湿性、吸油量、耐光性、着色力、分散性都有较大的影响。颜料的表面电荷主要是表面分子的电离作用或吸附作用引起的。一般无机颜料根据悬浮介质不同，可带有正、负电荷或者呈中性;有机颜料具有特有的电荷面与介质无关;不同的表面处理后，无机颜料的电荷可能改变，有机颜料则不变。一般是使用电泳法测量颜料粒子的电荷。

3. 吸油量

在定量的粉状颜料中，逐渐将油滴入其中，使其均匀调入颜料，直至滴加的油恰能使全部颜料浸润并粘在一起的最低用油量就是吸油量，然后，折算成百分含量。

吸油量主要取决于颜料的化学成分。颜料的表面状态，比表面和颗粒形状都有一定的影响。吸油量大小对含粉体化妆品的配方设计也是很重要的。

(四) 稳定性

化妆品用的颜料的稳定性包括与基质配伍稳定性(耐油性和pH变化稳定性等)、耐光性(贮存过程光照)、耐热性(加工过程热稳定性)、对皮肤分泌物(汗、脂肪类)的稳定性和对包装容器(特别是气雾剂的铝容器)的稳定性。由于各类化妆品配方体系千变万化，其稳定性都需通过配方试验和使用试验才可确定。

二、表面处理的化妆品颜料[13～17]

传统的彩色美容化妆品比较着重于彩色的润饰，以满足不断变化的潮流。近年来，开始逐步转向于发展产品的功能，例如，防紫外线的唇膏，有滋润作用的睫毛油和有抗衰老作用的粉底霜。表面处理的化妆品颜料的发展，为彩色美容化妆品品种的开拓、功能的扩展、品质的提高和加工工艺的改善奠定了良好的基础。表面处理的化妆品颜料在国际市场上商品化的速度很快，品样也很多，它是化妆品颜料发展的重要方向。

(一) 表面处理颜料的特性

表面处理颜料主要的特性是易于分散和根据不同的需要改善最终产品的质量及赋予产品某些特定的性能。

颜料的分散和悬浮是美容化妆品生产的关键问题。表面处理的颜料其表面性质改善，可以使用简单的设备、较短的时间，将干的颜料均匀地分散于液体基质和粉末基质中，而不会产生团聚和粗粒，制得色调均匀的产品。这能节约生产过程的设备投资和能源消耗，确保产品质量的稳定。表面处理的颜料用于液体基质时，即使颜料含量很高，也不会对粘度产生很大的影响，面未经表面处理的颜料加进液体基质中可能会使粘度降低。表面处理也赋予了颜料稳定性和抗絮凝性，这是确保产品质量的关键因素。

不同的表面处理剂，可赋予颜料不同的特性。经过疏水性处理的颜料，很容易悬浮在非水溶液和乳液中，包括处理的无机颜料，有机颜料、钛白粉、尼龙粉、滑石粉、高岭土、云母和其它矿物粉体。使用表面处理的颜料制成的产品耐水性好，对皮肤附着性也有改善，

色调均匀，有较好润滑的肤感。

表面处理剂的作用是通过在极性的颜料粒子表面吸附，表面处理剂分子的极性末端指向颜料粒子，其非极性的"尾巴"指向油性的介质，它在两者之间起着界面或桥的作用。颜料表面吸附的表面处理剂层将颜料粒子分隔开，颜料粒子可以较容易地分散于介质中。

经表面处理的颜料和制品的pH值应保持在pH4～8之间，并且避免过热和过分研磨，以防表面活性被破坏而产生絮凝。

(二) 表面处理的方法

颜料表面处理的工艺方法很多，可归纳为四类：化学反应法、电荷反应法、机械－化学法和纯机械法。在实际生产过程中。往往是两种方法同时或连续地使用，例如，新的超微粒化的工艺包括机械法和化学反应法两种方法。

(三) 各类表面处理的化妆品颜料

1. 有机硅处理的颜料

处理方法是将颜料加入含有甲硅含氢聚硅氧烷的有机溶剂中，加热使之发生化学反应，有机硅与颜料结合。也可使用机械－化学法，将颜料与金属羟基化合物研磨，接着添加含氢聚甲基硅氧烷，使之发生化学反应，引起交联聚合。有机硅处理过的颜料能在极性低的油类介质中很好地分散，制品在皮肤上附着力好，摩擦力减少，耐皮肤的汗和分泌油脂的作用，在皮肤保留时间长，用作指甲油颜料不会沉淀和移色。用这种颜料制造粉饼，颜料分散均匀，质地柔软，并在压制时夹带的空气少，运输过程较少出现破裂；在制造笔类化妆品时，它可减少产品收缩和断裂；在乳液制品中，可含较高的颜料成分，仍可保持良好的性能。

有机硅处理颜料的缺点是在碱性条件下使用时会有氢放出。

2. 烷基金属氧化物处理的颜料

使用钛和铝的烷基氧化物处理的颜料是亲油性的，适用于制备各类乳液、膏霜和粉状美容化妆品。这类颜料分散性好，色调均匀，亲油性，用后肤感良好。典型的处理剂是三异硬脂酰钛盐异丙酯$CH_3C(CH_3)HOTiO(OOCCH_{17}H_{35})_3$。

3. 卵磷脂处理颜料

卵磷脂是磷脂类复杂的混合物，其表面活性的分子含有亲水基团和亲油基团。经卵磷脂处理颜料具有亲油性，很容易分散，特别适用于湿粉型液体粉底、粉饼和睫毛油等，产品膏体细腻、皮肤附着力好，十分平滑，有滋润作用，用后肤感良好。

4. 金属皂/脂肪酸/氨基酸处理的颜料

这三种表面处理剂处理颜料的过程都包含有电荷反应，它们处理后的颜料性能相似。

用金属皂处理颜料时，首先将颜料悬浮于肉豆蔻酸钠或钾、硬脂酸钠或相似的皂类的水溶液中，然后，加入铝或镁盐；铝或镁离子取代钠或钾离子形成金属皂。这些金属皂便吸附在带相反电荷的颜料的表面，形成金属皂处理的颜料。这类颜料是亲油性的，在产品中使用，大大地改进了颜料悬浮稳定性，延长货架寿命，防止颜料分离，对皮肤附着好，使皮肤有平滑润湿的感觉。例如，用于含油量较少的粉饼、眼影膏和胭脂等。较常用的金属皂是肉豆蔻酸铝。

脂肪酸处理颜料的方法与上述相近，但不需要添加金属盐类。这类颜料在油中分散性很好，适用于含油量高的美容化妆品。例如，一般氧化铁是亲水的，在油中倾向于絮凝，如果用异硬酸酸处理，变为亲油性的颜料，它很容易地分散在油中，用这类颜料工艺简单，产品色调均匀，稳定性好。

氨基酸处理颜料的工艺过程与上述过程相近。较常使用酰基谷氨酸和N－月桂酰－L－赖氨酸铝。这类处理颜料的特性是皮肤附着性好、制得产品有润湿功能。胶原(蛋白)处理的颜料也具有很好的性能。

用脱乙酰壳多糖处理的丝云母对皮肤附着力好，有润滑感，可用作滑石粉的代替物，具有保湿作用，有助于皮肤水合。

5. 全氟烷基化合物处理的颜料

磷酸全氟烷基酯处理的丝云母(用机械－化学反应法)具有亲水和亲油性，耐水性特别好(汗和皮肤分泌物)，制得产品能赋予皮肤柔软光滑的感觉，涂层透氧性高，长期使用感觉舒适自然。

6. 花蜡类处理的颜料[16]

玫瑰花和茉莉花蜡是提取精油后残留的无气味的残渣。如茉莉花蜡的熔点75℃，酸值为2，酯值63，含质量分数为79％未皂化物，含有$C_{12\sim22}$的脂肪酸。用这类蜡处理的颜料光泽好，有令人愉快的气味，可补充皮肤的脂质，形成保湿层，耐水性好，不易沾污，质软，易于涂沫铺展。

7. 表面活性剂处理的颜料

表面活性剂处理颜料是一个电荷反应的过程。二氧化钛分散于硝酸铝水溶液中，TiO_2的表面负电荷与铝离子通过静电作用结合在一起。当添加人阴离子表面活性剂，如十二烷基苯磺酸钠，它们能与铝结合成盐。产生的铝盐不溶于水，TiO_2的外层形成一层烷基链，这样改变了TiO_2的表面性质，降低了TiO_2的亲水性，减少了TiO_2粒子的絮凝，增加其在油相介质中的分散性。

阳离子表面活性剂处理的粉体填充剂，如季铵化的膨润土和水辉石，其表面性能都有很大的改善，广泛用作化妆品悬浮剂和流变性调节剂。

三、各种无机颜料

(一) 金属和合金粉末

我国GB7916—87规定的化妆品组分暂用着色剂中有三种金属和合金粉末：铝粉、铜粉和青铜粉。铝粉不得用于口腔及唇部化妆品；铜粉和青铜粉一般化妆品均可使用。这类粉末的特点主要是有金属光泽，在透明介质中，其光泽和颜色随人射光的角度和视角的变化可发生光和色的变化，这种效应称为“双色效应”。这类颜料主要用于指甲油，眼影膏等化妆品中。近年来，由于珠光颜料的发展，金属粉和合金粉已较少用于化妆品。

1. 铝粉[C.I. Pigment metal 1(77000)]

铝粉为银灰色粉末，相对密度2.55，熔点为685℃。颜料用的铝粉一般指具有鳞片状粒子结构，表面包覆脂肪酸薄膜的铝粉。化妆品用铝粉的质量指标(FDA.*1984*)：颗粒度，100％通过200目筛，95％通过325目筛；汞≤1mg/kg，砷≤3mg/kg，铅

≤20mg/kg，铝含量质量分数≥99%。

2. 铜粉[C.I.Pigment 2(77400)]

铜粉为铜红色粉末，相对密度8.92，熔点为1084.5℃。颜料用的铜粉一般指具有鳞片状粒子结构，表面包覆脂肪酸薄膜的铜粉。化妆品用的铜粉的质量指标(FDA,1984)：铜含量质量分数(以Ca计)≥95%，粒径≤45μm的粒子数≥95%，含脂肪酸或油酸质量分数≤5%，镉(以Cd计)≤15mg/kg，铅(以Pb计)≤20mg/kg、砷(以As计)≤3mg/kg，汞(以Hg计)≤1mg/kg。

3. 青铜粉[C.I.Pigment Metal 2(77400)]

青铜粉是铜和锌合金粉末，含有少量铝和锡。颜料用的青铜粉一般是具有鳞片状粒子结构，表面包覆脂肪酸薄膜的青铜粉。标准青铜合金粉末可分三种(合金组成均以质量分数计)：紫金粉(90%Cu－10%Zn)，呈红金色；浅紫金粉(85%Cu－15%Zn)，呈金色；浅金粉(70%Cu－30%Zn)，呈绿金色。其质量指标(FDA,1984)(以质量分数计)：含铜量(以Cu计)≥70%，≤95%；含锌量(以Zn计)≤30%；含铝量(以Al计)≤0.5%；含锡量(以Sn计)≤0.5%；镉(以Cd计)≤15mg/kg；铅(以Pb计)≤20mg/kg；砷(以As计)≤3mg/kg；汞(以Hg计)≤1mg/kg；粒径≤45μm的粒子数≥95%。

(二) 氧化物和氢氧化物颜料

1. 合成氧化铁颜料

合成氧化铁颜料是一类重要的化妆品颜料，包括氧化铁红、氧化铁黄、氧化铁黑和氧化铁棕。它们都是铁的氧化物，但其组成和结构所属的矿物类型不同。美国FDA对其质量指标只规定：砷(以As计)≤3mg/kg，铅(以Pb计)≤10mg/kg，汞(以Hg计)≤3mg/kg。不同制备方法制得的氧化铁颜料的色调和物理性质都有较大的差别。表1－9－7列出沉淀法制得的几种氧化铁的物理和化学性质。

2. 氧化铬颜料

(1) 氧化铬绿(Pigment Green 17)

C.I.Pigment 17(77288)		质量指标(FDA,1984)	
分子式：Cr_2O_3		铬(以Cr_2O_3计，	
Mr：152.02		用w＝2%NaOH提取)w/%	0.075
典型性质：		砷(以As计)含量/$mg \cdot kg^{-1}$	≤3
粒径/μm	0.5～5	铅(以Pb计)含量/$mg \cdot kg^{-1}$	≤20
比表面/$m^2 \cdot g^{-1}$	0.5～50	汞(以Hg计)含量/$mg \cdot kg^{-1}$	≤1
BET数据	3.0～6.0	Cr_2O_3，w/%	≥95
堆密度/$g \cdot cm^{-3}$	0.80～0.96	市售商品：Sicomet Green P77289(BASF),Ariahel Olive 300307(Williams),Ultra Green 7109(Whittaker, Clark & Daniels),Cosmetic Green C－61－1245(Sun)；上海玻璃搪瓷化工厂、天津同生化工厂等	
密度/$g \cdot cm^{-3}$	5.09～5.40		
吸油量w/%	11～18		
色调	浅至深橄榄绿		

表 1-9-7　合成氧化铁颜料的物理和化学性质

名　称		氧化铁红(人造)	氧化铁黄(人造)	氧化铁黑(人造)	氧化铁棕(人造)
染料索引名称色号(索引号)		Pigment Red 101 (77491)	Pigment Yellow 42 (77492)	Pigment Black 11(77499)	Pigment Brown 6(77491,77492. 77499)
分子式(相对分子质量M_r)		Fe_2O_3(159.7)	$Fe_2O_3\cdot xH_2O$(88.86)	Fe_3O_4(231.55)	$(FeO)_x\cdot(Fe_2O_3)_y$
结构所属矿物类型(颜色)		赤铁矿型(红色)	针铁矿型(黄色)	磁铁矿型(黑色)	赤铁矿和磁铁矿型(棕色)
物理性质	吸油量/$g\cdot(100g)^{-1}$	16～24	36～55	22～30	28
	粒径/μm(10%～90%)	0.1～1.5	0.1～2.5	0.2～0.6	0.2～0.8
	平均粒径/μm	0.35～0.90	0.2～1.5	0.4	0.4
	粒子形状	菱形	针状	立方形	立方形
	筛余物/%(+325目)	<0.10	<0.10	<0.10	<0.20
	比表面/$m^2\cdot g^{-1}$	3.7～9.4	7～15	7.2	11.8
	密度/$g\cdot cm^{-3}$	4.9	4.03	4.96	4.77
	折光指数	2.94～3.22	2.3	2.42	3.0
质量分数/%	Fe_2O_3	97.5	99($Fe_2O_3\cdot H_2O$)	98.8(其中FeO23.2%)	93.3(其中FeO9.0%)
	SiO_2	0.05	0.05	0.12	0.01
	Al_2O_3	0.01	0.04	0.07	0.01
	MgO	0.01	0.02	0.03	1.12
	CaO	0.10	—	—	0.04
	Mn	0.02	0.05	0.20	0.19
	So_3	0.80	1.0	0.60	0.20
	水溶性盐类	0.10	0.15～0.40	0.15	—
市售商品	Williams	Ariabel Iorn Oxide 300405	Ariabel Iorn Oxid 300407	Ariabel Iorn Oxid 300 401	Ariabel Iron Oxid 300402
	Hilton－Davis－Thomasset	Pur Oxy Red B.C.34－2040	Pur Oxy Yellow B.C.34－3170	Pur Oxy Black B.C.34－3068	Pur Oxy Brown B.C. 34－3180
	Whittaker,Clark & Daniels	Cosmetic Red Iron Oxid 7051	Cosmetic Yellow Iron Oxid 7055	Cosmetic Black Iron Oxid 7053	Cosmetic Brown Ironoxid 7058
	Sun Chemical Co.	Cosmetic Red T C33－8278	Cosmetic Yellow C33－3037	Cosmetic Black C33－134	Cosmetic Brown C33－115
	BASF	Sicomet Red 30	Sicomet Yellow 10	Sicomet Black 80,85	Sicomet Brown D77491
	上海氧化铁颜料厂	药用红氧化铁	药用黄氧地铁	药用黑氧化铁	药用棕氧化铁

(2) 氢氧化铬绿(Pigment Green 18)

C.I.Pigment 18(77289)		质量指标(FDA.1984)	
分子式: $Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$或$Cr_2O(OH)_4$		水溶物w/%	≤2.5
Mr: 188.05		铬(以Cr_2O_3计, w=2%NaOH提取物)w/%	≤0.1
色调: 翠绿		硼(以B_2O_3计)w/%	≤8
典型性质:		总挥发物(1000℃)w/%	≤20
外观	亮青绿粉末	Cr_2O_3, w/%	≥75
粒径/μm	1.1	铅(以Pb计)含量/mg·kg^{-1}	≤20
密度/g·cm^{-3}	3.4~3.6	砷(以As计)含量/mg·kg^{-1}	≤3
吸油量w/%	40~70	汞(以Hg计)含量/mg·kg^{-1}	≤1

市售商品(厂家): Ariabel Green 300306(Williams),Lo-Micron Green B.C Bluish Green (Hilton-Davis-Themasset),Cosmetic Green C61-6735(Sun),Cosmetic Green A-6931(Kohnstamm)

(3) 二氧化钛(Titaniun Dioxide)

C.I.Pigment White 6(77891)			质量指标(FDA,1984)	
分子式: TiO_2			铅(以Pb计)含量/mg·kg^{-1}	≤10
Mr: 79.90			砷(以As计)含量/mg·kg^{-1}	≤1
典型性质:			锑(以Sb计)含量/mg·kg^{-1}	≤2
	锐钛矿型	金红石型	汞(以Hg计)含量/mg·kg^{-1}	≤1
折光指数	2.55	2.71	灼烧失重(105°C干燥	
TiO_2, w/%	95~99	80~98.5	3h后800°C灼烧)w/%	≤0.5
密度/g/cm^{3}	3.70~3.85	3.75~4.15	酸溶物w/%	≤0.5
吸油量w/%	20~24	17~40	水溶物w/%	≤0.3
平均粒径/μm	0.14~0.15	0.17~0.24	TiO_2含量w/%(105°C, 干燥3h)	≥99
比表面/m^2·g^{-1}	10~14	7~30		

市售商品(厂家): Cosmetic Titaniun Dioxide 300309 (Williams), Cosmetic White C-5175 (Sun) Horse Mead A-410 (New Jersey Zinc), Titaniun Dioxide, USP,CTFA,Bacteria Controlled (Whittaker, Clark & Daniels), Sicomet White P 77891A; 上海钛白粉厂、广州钛白粉厂等(生产涂料和搪瓷用钛白粉)

近年来,外国一些厂家推出超微粒、球型的化妆品专用的钛白粉和作为"非化学"防晒剂的纳米级二氧化钛(详见防晒剂部分)。表1-9-8和表1-9-9列出Presperse公司生产的一些化妆品用二氧化钛的质量指标。这类二氧化钛分散性好、平滑、对皮肤附着力强、耐光性好,对紫外线有一定的吸收作用,纯度高,使用安全。

表 1-9-8　　Presperse公司球型TiO_2的质量指标[18]

商品名－型号	TI－Sphere AA－1512	TI－Sphere AA－1515	TI－Sphere AB－15155A
组成(质量分数/%)	TiO_2(锐钛矿95%)	TiO_2(金红石95%)	TiO_2/SiO_2(85%/15%)
外观	自由流动粉末，无外来杂质		
颜色	白色，与标准物相符		
气味	无气味		
形状	球型粉末		
堆积密度/$g \cdot cm^{-3}$	0.64	0.67	0.49
灼烧失重w/%	≤3	-	≤3
干燥失重w/%	-	<1.5	—
粒径/μm	2～15(平均7.2)	2～15(平均6.0)	2～15(平均6.5)
吸油量/棉籽油$ml \cdot (100g)^{-1}$	57	—	70
细菌含量/个$\cdot g^{-1}$	<100，无致病菌	<100，无致病菌	<100，无致病菌
铅含量(以Pb计)/$mg \cdot kg^{-1}$	≤20	≤20	≤20
砷含量(以As计)/$mg \cdot kg^{-1}$	≤3	≤3	≤3

表 1-9-9　　Presperse公司各种商品TiO_2的质量指标

商品名－型号	Luxelen D	Luxelen SS	Luxelen SS－020	PTFE20
组成	TiO_2(锐钛矿)	TiO_2和SiO_2	TiO_2、SiO_2和甲基硅氧烷	TiO_2和聚四氟乙烯(聚四氟化烯包膜的TiO_2)
分析结果 TiO_2，w/%	98	77～87	75～87	
SiO_2，w/%	0	13～23	12～13	
甲基硅氧烷w/%	0	0	2	
外观	结晶状的粉末，无外来杂质			乳白色粉末，无外来杂质
颜色	白色，与标准物相符			白色，与标准物相符
气味	与标准物相同			与标准物相同
形状	扁平的自由流动的片状结晶			可自由流动的微细粉
粒径/μm	5～10	5～10	5～10	≤2
堆密度/$g \cdot cm^{-3}$	0.52	—	—	密度(25℃)2.2
水萃取液pH值	—	5～7.5	—	软化点>315℃
光反射率/%	7～15	—	—	
紫外(UV)吸收(ABS)	--	>0.2	>0.2	
干燥失重w/%	≤0.5	≤1.5	—	
灼烧失重w/%	≤0.5	—	-	
吸油量/$ml \cdot (100g)^{-1}$	41	—	—	
微生物数/个$\cdot g^{-1}$	<100，无致病菌			
铅含量(以Pb计)/$mg \cdot kg^{-1}$	<20			
砷含量(以As计)/$mg \cdot kg^{-1}$	<3			

(4) 氧化锌(Pigment White 4)

C.I.Pigment White 4(77947)	质量指标(FDA,1984)	
分子式: ZnO	氧化锌(以ZnO计)w/%	≥99
Mr: 81.37	灼烧失重(800℃)w/%	≤1
典型性质:	镉(以Cd计)含量/mg·kg^{-1}	≤15
外观　白色粉末	汞(以Hg计)含量/mg·kg^{-1}	≤1
密度/g/cm^3　5.6	砷(以As计)含量/mg·kg^{-1}	≤3
平均折光指数　2.01	铅(以Pb计)含量/mg·kg^{-1}	≤20
吸油量w/%　10～25		
粒度/%(325目筛余)　≤0.2	我国氧化锌有GB3185—82标准，是一般工业用氧化锌标准，对化妆品用氧化锌未见有国家标准	

氧化锌是仅次于二氧化钛的白色颜料，它对皮肤有缓和的干燥和消毒作用，遮盖力也很好，价格比二氧化钛便宜，在化妆品工业和医药工业应用很广。近年来，国外一些厂家推出了化妆品用的、高纯度超微细的氧化锌和表面处理的氧化锌。这类新的氧化锌颜料粒径小达0.1μm，呈透明的粉末，有优良的覆盖力，皮肤的附着性好，肤感平滑，有一定防紫外线辐射的作用。此外，还有纳米级氧化锌，可用作"非化学"的紫外线吸收剂(见紫外线吸收剂部分)。表1－9－10列出Presperse公司超细氧化锌的质量指标。

表 1-9-10　　Presperse公司超细氧化锌的质量指标[18]

商品名	Finex 25 Finex－25－020	折光指数	1.2～2.0
组　成	ZnO ZnO＋甲氧基硅烷	吸油量/ml·(100g)$^{-1}$	18
外　观	白色粉末，无外来杂质	密度/g·cm^{-3}	5.6
颜　色	白色，与标准样品相符	粒径/μm	0.1
气　味	与标准样品相同	铅(以Pb计)含量/mg·kg^{-1}	≤20
形　状	亚微米大小的透明粉末	砷(以As计)含量/mg·kg^{-1}	≤3
红外光谱	与标准样品相符	微生物含量/个·g^{-1}	<100
			无致病菌

(三) 其他无机颜料

1. 群青蓝[C.I.Pigment Blue 29 (77007)]

分子式　$Na_6Al_6Si_6O_{24}S_4$　M_r: 916～1026

物理和化学性质　群青蓝是蓝色粉末，色泽鲜艳，不溶于水。群青的结构与沸石相似，它是硫代硅铝酸钠的复合物，具有开放式SiO_4四面体的骨架结构，四面体共用顶角，顶角上的硅原子可任意地被铝原子取代，铝原子配位数为4，阳离子数目也随之而变化，保持整个晶格的电呈中性。其中所含铝和硫的变化对其色调有影响。群青颜料的粒度大小对其性质也有影响，粒度越小，着色力越高，底色越绿，干后色调就越浅，堆密度越低，悬浮分散的粘度较高。盐基型的群青和它的混合物有亲水性的表面特性，有很好的耐光

性、耐热性(高于350°C)、耐溶剂性和耐碱性，但耐酸性差。表面处理的群青的耐酸性可改善，也易于在有机介质中分散。其质量指标(FDA,1984)只规定铅(以Pb计)≤20mg/kg，砷(以As计)≤3mg/kg，汞(以Hg计)≤1mg/kg。

应用　化妆品中用作眼黛，眉笔和香皂的着色剂。

市售商品　Ariabel Blue 300302(Williams), Ultra Blue B.C.34-3516 (Hilton-Davis-Thom set), Ultra Blue 7104 (Whittaker, Clark & Daniels), Sicomet Blue P77007E, Sicomet Violet P77007G (BASF)；我国生产工业用群青颜料的厂家：上海玻璃搪瓷化工厂、天津市红星化工厂等。

2. 锰紫(Manganese Violet)

C.I.Pigment 16(77742)		质量指标(FDA,1984)	
分子式: $NH_4MnP_2O_7$		灰分w/%(600°C)	>81
M_r: 246.88		挥发物(135°C,3h)w/%	<1
色调: 紫色		水溶物w/%	<6
典型性质:		悬浮平衡后滤液pH值	2.5~4.7
平均粒径/μm	1.0~1.8	(10g颜料溶于100ml新鲜煮沸的蒸馏水振荡2h后过滤)	
密度/g·cm⁻³	2.6~3.0	铅(以Pb计)含量/mg·kg⁻¹	<20
吸油量/g·(100g)⁻¹	20~30	砷(以As计)含量/mg·kg⁻¹	<2
pH值(w=10%浆液)	3.4	汞(以Hg计)含量/mg·kg⁻¹	<1
筛余物/%(325目)	0.1	总色素含量(以Mn的含量计算)w/%	>93
亮度和遮盖力中等，亮度较差。耐酸性好，耐碱性差，耐氧化和还原性中等。分散性耐溶剂性好。耐光性、耐候性和耐热性(315°C)极好		应用　在化妆品中用作眼黛、眉笔、香皂的着色剂	

市售商品　Ariabel Violet 300303(Williams), Mango Violet C43-001, 3001 (Sun), Manganese Violet 7101 (Whittake, Clark & Daniels), Sicomet Violet P77742 (BASF).

3. 亚铁氰化铁铵(Ferric Ammonium Ferrocyanide)

C.I.Pigment 27(77520)		质量指标(FDA,1984)	
分子式: $FeNH_4Fe(CN)_6$		草酸及其盐w/%	<0.1
M_r: 285.7		水不溶物w/%	<3
别名: 米洛丽蓝(Milori Blue)、普鲁士蓝、铁蓝		水可溶氰化物含量/mg·kg⁻¹	<10
典型性质		挥发物w/%	<4
外观	深蓝色粉末	铅(以Pb计)含量/mg·kg⁻¹	<20
粒径/μm	0.05~0.2	砷(以As计)含量/mg·kg⁻¹	<3
比表面/m²·g⁻¹	30~60	镍(以Ni计)含量/mg·kg⁻¹	<200
堆比容/ml·g⁻¹	2.2~5.2	钴(以Co计)含量/mg·kg⁻¹	<200
密度/g·cm⁻³	1.70~1.85	汞(以Hg计)含量/mg·kg⁻¹	<1
吸油量/g·(100g)⁻¹	32~72	总铁含量(经挥发物校正后)w/%	33~39
中等程度耐水、醇、含氧溶剂、脂肪烃、芳香化合物和棉籽油作用，耐酸性和氧化性中等；耐碱性和还原性差，耐光性很好，分散性和耐热性差		应用　在化妆品中用作眼黛、眉笔和香皂的着色剂	
		市售商品　Pur Oxy Blue B.C. Navy Blue 34-3591 (Hilton-Davis-Thomasset), Puried Navy Blue (Whittaker, Clark & Daniels).	

亚铁氰化铁[C.I.Pigment Blue 27 (77510)]也属同类颜料，俗名普鲁士蓝，其用途也相近。

第九节　各种无机粉体填充剂

1. 二氧化硅[Silica, Pigment White 27(77811)][19]

二氧化硅的种类很多，包括微晶二氧化硅(即磨石Novacite)、沉淀二氧化硅、气相法二氧化硅和硅胶粉。国外还有化妆品用的各类二氧化硅。化妆品工业主要应用沉淀二氧化硅。

物理和化学性质　二氧化硅是无色透明发亮的结晶和无定形粉末，无味。相对密度2.1～2.3。化学惰性，不溶于水和酸(氢氟酸除外)，溶于浓碱液。在化妆品使用的pH范围内很稳定。与牙膏中氟化物和其他原料的相容性良好。沉淀二氧化硅按其结构级位分为五级：超高结构VHS(吸油量>200cm^3/100g)，高结构HS(175～200cm^3/100g)，中等结构MS(125～175cm^3/g)，低结构LS(75～125cm^3/100g)，超低结构VLS(<75cm^3/100g)，它们之间的区别主要是粒径、粒度分布和孔体积的不同。VLS和LS级主要用作牙膏清洁和摩擦剂，VHS和HS级主要用作牙膏的增稠剂。合成的二氧化硅纯度很高，化妆品用二氧化硅与一般工业用的二氧化硅(俗称白炭黑)不同之处，主要是含铅≤40mg/kg，砷≤10mg/kg，汞≤1mg/kg，其他使用性能方面也有一些差别。表1－9－11是各种二氧化硅性质的比较。

表 1-9-11　　各种合成二氧化硅性质的比较

性　质	气相法SiO_2	沉淀法SiO_2	硅胶粉
比表面/$m^2 \cdot g^{-1}$	50～400	60～300	100～800
粒径：一次粒径/nm	7～40	8～40	2～20
团聚后粒径/μm	0.8～3	2～10	3～10
堆密度/$g \cdot L^{-1}$	10～120	160～200	90～160
悬浮液pH值(w=5%)	3.6～4.3	6.5～7.5	4.0～7.5
硅烷醇基数目/个·nm^{-2}	2～4	8～10	4～8
水分w/%	<1.5	6.0	5.0
折光指数	1.46	1.45	1.45
密度/$g \cdot cm^{-3}$	2.2	2.2	2.2
X射线衍射测定的晶型	无定形	无定形	无定形
二氧化硅(灼烧残留物)w/%	99.8	98.0	98.0

国外市场已有球状微珠二氧化硅出售，二氧化硅制成3～15μm大小，润滑的陶瓷微珠。由于这些微珠的"球轴承"作用，赋予粉类化妆品极好的润滑性。这种中空的微球具有很好的吸附性能，在其表面，可吸附大量的亲油性的物质(如防晒剂、润滑剂和香精等)，它们是很好的载体。微球的密度低，能使被吸附的物质均匀分散，形成稳定的体系。此外，这种微球粒度分布均匀，化学稳定性和热稳定性高，无臭，无味，不溶于水，无腐蚀性，不会潮解，可在所有的化妆品(包括护肤用品)中使用。表1－9－12列出Presperse公司Spheron

二氧化硅的质量指标。

表 1-9-12　Presperse公司Spheron列系二氧化硅的质量指标[20]

商品名称		Spheron P-1000	Spheron P-1500	Spheron L-1500	Spheron P-1500-030
组成(质量分数/%)		SiO_2(99%)	SiO_2(99%)	SiO_2(96%)	SiO_2: 甲基硅氧烷(97%: 3%)
特性	外观	细粉末、无外来杂质			
	颜白	白色,与标准物相符			
	气味	与标准物相同			
	形状	自由流动,球型粉末			
粒径范围/μm		3～10	3～15	3～15	3～15
平均粒径/μm		5.33	6.22	6.22	—
孔体积/ml·g⁻¹		0.2～0.4	0.2～0.4	0.7～0.9	0.2～0.4
比表面/m²·g⁻¹		150	150	220	140～150
灼烧失重w/%		<10	—	<5	<18
干燥失重w/%		<7	—	<2	—
铅(以Pb计)含量/mg·kg⁻¹		<20	<20	<20	<20
砷(以As计)含量/mg·kg⁻¹		<5	<3	<3	<3
微生物数/个·g		<500,无致病菌			

应用　二氧化硅主要用作香粉、粉饼类化妆品的香料吸收剂(载体),氟化物牙膏和透明牙膏的摩擦剂,磨砂膏和磨砂洗面奶的摩擦剂。

市售商品: Spheron　P-1000、P-1500、L-1500、P1500-030(Presperse),Silica, Anhydrous 31,Crystalline 216(Whittaker, Clark & Daniels), Aerosil 130,200,250 (Degussa)。湖南晨光化工厂。

2. 硅藻土[Diatomaceous Silica,C.I.Pigment White 27(77811)][21]

硅藻土的化学组成是水合二氧化硅$SiO_2 \cdot nH_2O$。它是由天然硅藻加工而成,硅藻是单细胞水生植物硅藻的化石残留骨架。硅藻土具有多孔性的结构,吸油量很高,堆密度低,附着力高。表1-9-13列出典型硅藻土的性质和化学组成。

应用　硅藻土是价廉的粉体填充剂。用于各类粉剂和粉饼,也用于面膜。

市售商品　Celite 266(天然)、Celite Wite Mist281、501、499(Johns-Manville); Dicalite 231,Superaid,Speedex(Grefo)。

3. 层型硅酸盐粉体填充剂

层型水合硅酸盐是一类重要的粉体填充剂,它们在含粉类化妆品中广泛应用。在这类层型水合硅酸盐中,存在着硅-氧层$(S_2O_5)n^{2-}$。这种层本身具有六方对称性,层内Si—O键等要比层间的结合力强得多,因此,这些硅酸盐易沿层间结合较弱之处劈裂成薄片。这类硅酸盐的结构是由硅酸盐四面体层和金属氢氧化物八面体层按不同的比例和次序堆叠而成,通过共用氧原子构成组合的层型结构,在水合金属氧化物八面体层中,部分

表 1-9-13　　硅藻土的典型性质和化学组成

商品名		Celite 266(天然)	Celite White Mist (流动煅烧法)
颜色		灰白	白色
筛余物/%(325目)		0.5	痕量
堆密度/$g\cdot cm^{-3}$(松散)		0.128	0.136
质量体积/$cm^3\cdot g^{-1}$		0.498	0.432
密度/$g\cdot cm^{-3}$		2.00	2.30
折光指数		1.42	1.48
吸油量w/%		135	105
平均粒径/μm		3.0	5.5
水分w/%		3.0	0.3
pH值		6.5	9.5
典型化学组成 w/%	SiO_2	86.9	92.5
	Al_2O_3	3.1	2.3
	Fe_2O_3	1.1	1.05
	Na_2O和K_2O	0.88	2.52
	CaO	0.41	0.24
	MgO	0.65	0.47
	TiO_2	0.18	0.10
	P_2O_5	0.13	0.20
	H_2O	3.0	0.26
	灼烧失重	3.8	0.28

O^{2-}被OH^-所取代，其中八面体的空隙可以被一种或多种离子填充，这样就构成了各种各样层型水合硅酸盐。高岭土是属1：1层型硅酸盐(四面体层数与八面体层数之比)；蒙脱土、滑石粉和云母属2：1层型硅酸盐。

(1) 高岭土(Kaolin)[22]

化学式　$Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O$　　化学式量258.09

C.I.Pigment White 19(77005)

物理和化学性质　高岭土是一种以高岭石为主要成分的粘土，典型的精制高岭土的化学组成(以质量分数计)：SiO_2 45.4%，Al_2O_3 38.8%，TiO_2 1.6%，CaO 0.35%，Fe_2O_3 0.13%，Na_2O 0.13%，K_2O 0.02%，灼烧失重13.8%。市售的精制的高岭土是白色或浅灰色粉末，有滑腻感、泥土味。常温下微溶于盐酸和醋酸，容易分散于水或其他液体中。具有抑制皮脂及吸收汗液的性质，对皮肤也略有粘附作用。表1－9－14列出高岭土的一些性质。

应用　高岭土是粉类化妆品主要原料，用于制造香粉、粉饼、胭脂、湿粉和面膜。与滑石粉配合使用时，可消除滑石粉的闪光性。

市售商品　Colloidal Kaolin NF－Bacteria,Medicinal Kaolin NF－825 (Whittake,Clark & Daniels);Hydrite R,RS,UF(Georgia Kaolin);'SIM'Colloidal

表 1-9-14　　高岭土的性质

性　　质	精制细高岭土	煅烧高岭土	硅烷包膜高岭土	树脂包膜高岭土	阳离子高岭土
相对密度	2.58	2.63	2.58	2.58	2.58
pH值(w=20%水悬浮液)	3.8~7.5	4.2~6.0	6.5~7.5	6.5~7.5	7.0~8.0
硬度(莫氏)	2	4~6	2.8	2	2
折光指数	1.56	1.62	1.56~1.62	1.56	1.56
比表面/$m^2 \cdot g^{-1}$(BET法)	18~22	5~12	8~24	14~16	14~16
吸油率/%	40~50	45~90	28~60	28~31	24~33
平均粒度(当量直径)/μm	0.5~1	0.9~3.0	0.3~3.0	0.7	0.6~4.5
最大游离水量w/%	1.0	0.5	0.5~1.0	0.5~1.0	0.2~0.5
亮度/G.E%(MgO标准)	89~91	90~96	74~92	85~87	80~87

Kaolin(Chrystal)。目前我国还未有化妆品和药品用的高岭土，只有精制高岭土。

(2) 膨润土(Bentonite)[23~24]

化学式　$[(Si_8)^{IV} \cdot (Al_{3.33}Mg_{0.67})^{VI}O_{20}(OH)_4]0.76M^+$

(上标表示四面体层和八面体层的阳离子，M^+：一价金属)

物理和化学性质　膨润土是以蒙脱石为主要成分的，可塑性很高的粘土。因美国怀俄明州的Fort Benton盛产膨润土而得名Bentonite;但其主要成分为属于绿土型硅酸盐－蒙脱石，在一般科学文献中常被称为蒙脱土(montmorillonite)。

市售的化妆品和洗涤用品用的膨润土是十分细、接近白色或浅米色或奶色的粉末，无臭，略带泥土味，不含粗砂粒。它是由接近胶体颗粒大小的晶片所组成。当放入水中，水就渗透到这些无数的晶片之间，使它溶胀。优良的膨润土可溶胀至其原体积的12~14倍。它不溶于水，在水中形成粘的具有触变性的悬浮体成凝胶，小量碱性物质(如MgO)可促进凝胶的形成。它在有机溶剂中不溶膨。膨润土很容易悬浮和分散，形成悬浮液很稳定，有增稠作用，悬浮液有触变性。在膨润土同分异物的取代可增加其表面活性。经改性后的膨润土可吸附水和一定量的油和脂类。季铵化的膨润土具有亲油性，可用于含油量多的体系。酸和酸式盐会降低膨润土的吸水能力，使悬浮液分离。悬浮液在pH>7时稳定。

应用　在化妆品中主要用作增稠剂、悬浮剂和分散剂，用于含粉剂的乳液，膏霜和面膜等，也可用于医用油膏和乳液。美国药典中已列入三种这一类型的硅酸盐：膨润土、纯化膨润土和硅酸铝镁。

市售商品　Albagel 446、Permium USP444,Bentolit H4430、USP.BC670，Mineral Colloid BP 2430(Whittaker,Clark & Daniels);Gelwhit GP.H.L(Georgia Kaolin)。CH－300、CH－600(广东省南海市非金属开发公司)。

(3) 滑石粉(Talc)[25]

化学式　$Mg_6(Si_8O_{20})(OH)_4$或$3MgO \cdot 4SiO_2H_2O$

C.I.Pigment White 26(77718)

物理和化学性质　滑石粉为白色、淡绿色或淡黄色粉末。有滑腻感，质地柔软。密度2.7~2.8g/cm³，硬度(莫氏)为1。不溶于水，具有润滑性，耐酸耐碱，化学性质不活泼。滑石粉

分为工业用、药用和化妆品用。化妆品用的滑石粉颜色浅、滑腻、无外来杂质或硬的矿物颗粒，具有一定的留香作用，重金属含量和微生物含量符合化妆品原料要求。其质量指标(FDA,1984)(以质量分数计)：灼烧失重(红热恒重)≤5%，酸溶物(硫酸盐)≤2%，反应和可溶物≤0.1%；水溶性铁盐，通过试验；铅(以Pb计)≤20mg/kg，砷(以As计)≤3mg/kg。

不同的原料来源和不同的方法生产的滑石粉性质差异很大。喷射磨(jet-mill)生产的滑石粉较适用于化妆品，它质地均匀，粒径小，软滑，对皮肤附着好，肤感平滑，分散性好。经过表面处理滑石粉的悬浮性能、分散性、亲油性和皮肤附着性都有很大的改善。表1-9-15列出Presperse公司的化妆品用滑石粉质量指标。

表 1-9-15　　Presperse公司化妆品用滑石粉质量指标

商品名	Talc MS	Micro-ACE P-2	Micro-ACE P-4	Micro-ACE P-2-030
组成(质量分数/%)	滑石粉(100%)	滑石粉(100%)	滑石粉(100%)	滑石粉：甲基硅氧 97∶3
特性　颜色	白色，与标准样品相符			
气味	实际无气味			
外观	细粉，无外来杂质			
形状	自由流动的细粉			
红外光谱	与标准样品相同			
粒径/μm	10～12	2～4	0～2	2～4
堆密度/g·cm^{-3}	0.41	0.23	0.16	--
干燥失重w/%≤	0.5	0.5	0.5	2.0
吸油量(棉籽油)/ml·g^{-1}	0.520	0.495	0.520	--
铅含量/mg·kg^{-1}	≤20	≤20	≤20	≤20
砷含量/mg·kg^{-1}	≤3	≤3	≤3	≤3
石棉含量	未发现	未发现	未发现	未发现
微生物含量/个·g^{-1}≤	500	500	500	500
	无致病菌	无致病菌	无致病菌	无致病菌

应用　滑石粉是粉类化妆品的主要原料，用于制造香粉、粉饼、胭脂、爽身粉、痱子粉等。其中，在香粉中的用量可高达质量分数为65%；粉饼中质量分数达45%。

市售商品　Talc MS,Micro-ACE P-2,Micro-ACE P-4,Micro-ACE(Presperse),Alpine Talc USP BC 127(Whittaker, Clark & Daniels),Cosmetic Tan C33-107(Sun)等。

(4) 云母粉(Mica)

化学式　$Al_3KSi_3H_2O_{12}$　　化学式量796.4

C.I.Pigment White 20 (77019)

物理和化学性质　云母是一组复合的水合硅酸铝的总称。种类较多，不同种类的云母具有不同的晶系，多为单斜晶系。晶体常呈假六方片状。用于化妆品的云母粉主要是白云母(muscovite)和绢云母(Sericite)。表1-9-16和表1-9-17列出它们的质量指标和

物理性质。

表 1-9-16　　白云母粉(PGM—MICA, Presperse Inc)的质量指标[20]

典型化学组成w/%			
二氧化硅SiO_2	45.06	氧化镁MgO	0.67
氧化铝Al_2O_3	34.30	氧化钠Na_2O	0.52
氧化钾K_2O	10.41	氧化钙CaO	0.31
氧化亚铁FeO	2.21	氟F	0.23
三氧化二铁Fe_2O_3	1.15	硫　S	0.11
二氧化钛TiO_2	0.68		

典型性质			
灼烧失重w/%	<5	莫氏硬度	2.5
熔点/°C	1538	水分w/%(约100°C)	0.17
密度/$g\cdot cm^{-3}$	2.84	吸油量/$g\cdot(100g)^{-1}$(蓖麻油)	48～55
pH(悬浮液)	7～9	铅含量/$mg\cdot kg^{-1}$	<20
堆密度/$g\cdot cm^{-3}$	0.11～0.2	砷含量/$mg\cdot kg^{-1}$	<3
湿质量体积/$cm^3\cdot g^{-1}$	平均0.356	微生物含量/个$\cdot g^{-1}$	<100
折光指数	1.58		无致病菌

粒度分布w/%	PGM－3	PGM－4	PGM－5
粒度/μm: +75	0.61	1.63	1.60
－74+53	1.27	5.70	5.62
－53+44	4.23	7.20	7.00
－44+37	5.75	9.70	10.00
－37+30	12.61	16.55	20.50
－30+20	12.27	17.77	23.34
－20+10	19.05	19.38	21.94
－10	44.21	22.07	10.00

表 1-9-17　　绢云母的物理性质[16]

商品名	Sericite FSE	Sericete 300S
外观	无气味白色自由流动粉末	无气味白色自由流动的粉末
平均粒径/μm	<10	15～20
比表面/$m^2\cdot g^{-1}$	4.24	3.14
吸油量/$ml\cdot(100g)^{-1}$	61～62	63～64
pH值(w=5%水悬浮液)	4～8	5.5～8
铅含量/$mg\cdot kg^{-1}$	20	20
砷含量/$mg\cdot kg^{-1}$	3	3
汞含量/$mg\cdot kg^{-1}$	1	1
干燥失重w/%(105℃)<	5	5

白云母粉是质软带有光泽伞亮反光的细粉。可与大多数化妆品原料配伍。绢云母[15]是近年来开始应用的新原料，用它制得的产品触感柔软、平滑。其粒子不会团聚，易加工成粉饼、香粉、湿粉和乳液等。并可防止其他颜料分离，有助于颜料分散。密度为2.63g/cm³的绢云母比一般云母粉轻，有助于粉体乳液稳定。绢云母是很薄的片状晶体(0.2～0.5μm厚)，它涂于皮肤上接近透明，不会发白，手感柔软、平滑。加入小量的珠光剂可增加其光泽。添加白色颜料则呈乳白色，与有色颜料配伍使用具有透明青铜般色泽。它可用作滑石粉的代用品。

应用　它是含粉类化妆品的重要原料，用于制造香粉、粉饼、胭脂、爽身粉、痱子粉、粉底霜和乳液等。近年来，Mearl公司生产赖氨酸[27]包膜的云母粉和其他化妆品用粉体，其触感系数(tactile number)达到18(一般滑石粉为12)。

市售商品　PGM－MICA,VELVET VEIT 310[含质量分数(下同)为10%，0.3μm SiO_2]、320(含20%0.3μmSiO_2)、620(含20%0.6μmSiO_2)、640(含40% 0.6μmSiO_2)(Presperse),Bi－Lite Ultrawhite 1084(Mallinckrodt),Flamenco Superpearl100 Timiron Silk White(Mearl),Timica Pearl Flake MP－10、14,Timica Pearl Sheen MP－30、MP－30 Co(Rona Pearl)。

4. 沉淀碳酸钙(Preciport Calcium Carbonate)

分子式　$CaCO_3$　　M_r　100.09

C.I.Pigment White 18 (77220)

物理和化学性质　沉淀碳酸钙又名轻质碳酸钙，俗名白垩粉，是白色极细轻质粉末，无臭，无味，能溶于酸。根据生产方法不同，沉淀碳酸钙的结构可以是方解石型、文石型或两者的混合体。表1－9－18列出沉淀碳酸钙的典型性质。

表 1-9-18　　沉淀碳酸钙(未经表面处理)的典型性质

性　质	细粉→粗粉		化学组成w/%	
光反射值(与MgO比较)	98	96	$CaCO_3$	99.0
平均粒径/μm	0.05	1	$MgCO_3$	0.2
比表面(BET)法/$m^2 \cdot g^{-1}$	50	5	SiO_2	0.1
密度/$g \cdot cm^{-3}$	2.7 ～	2.9	Al_2O_3	0.2
堆密度/$g \cdot ml^{-1}$	0.20	0.60	Fe_2O_3	0.02
装填密度/$g \cdot ml^{-1}$	0.30	0.90	$CaSO_4$	0.02
筛余(湿)w/%(325目/44μm)	<0.1	<0.05	Pb	<0.0001
水分w/%	1.5	0.3	As	<0.001
吸油量/$g \cdot (100g)^{-1}$	45	20	F	0.002
pH值(水悬浮液)	10.0	9.5	Cl	0.01
红热失重w/%	44	44	盐酸不溶物	<0.2

应用　它用于制造香粉、粉饼、胭脂、爽身粉等，一般与滑石粉配伍使用，能除去滑石粉的闪光。由于具有良好的吸收性，在制造粉类化妆品时通常用作香精的混合剂，还主要用于牙膏作摩擦剂，属牙膏的硬性磨料。

市售商品　Precipitated Calcium Carbonate light UPS(Whittaker,Clark & Daniels)。也有用硬脂酸表面处理的沉淀碳酸钙。轻质碳酸镁有相似的性质和用途。我国

沉淀碳酸钙的质量标准为GB4794—84。生产厂家：浙江富阳石粉厂、浙江建德石粉厂、上海碳酸钙厂、云南昆明化工厂等。

5. 磷酸盐

(1) 磷酸氢钙(Secondary Calcium Phosphate)

分子式　$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$　　M_r　172.10

物理和化学性质　磷酸氢钙为白色单斜晶系结晶性粉末，无臭，无味。密度2.306g/cm³。不溶于水，溶于酸(如盐酸、硝酸和乙酸)。75℃开始失去结晶水，190℃完全失水。粉末平均粒径12～14μm，莫氏硬度2～2.5。质量规格(企业标准)：外观为白色粉末，灼烧失重质量分数为24.5%～26.5%，吸水量(ml/20g)5.5～6.5，氯化物含量质量分数≤0.05%，硫化物无，pH值7.8～8.3，稳定性通过试验，碳酸盐通过试验，Pb≤20mg/kg，As≤3mg/kg。

应用　它作为牙膏研磨剂，与牙膏中其他组分相容性好，硬度适中，但单独使用容易使牙膏发生固结，因此，一般与镁盐配合使用，以提高其稳定性。

市售商品　上海联合日化厂、江苏江阴日用化工厂、江苏连云港红旗化工厂等生产。

(2) 磷酸三钙(Calcium Orthphosphate)

分子式　$Ca_3(PO_4)_2$　　M_r：310.20

物理和化学性质　系白色晶体或无定形粉末。密度3.14g/cm³，不溶于水和醇类，溶于酸。牙膏研磨剂使用的磷酸三钙的质量指标(企业指标，以质量分数计)：筛余物(325目)≤1%，可溶性盐≤1.5%，盐酸不溶物含量≤0.03%，氯化物含量≤0.01%，含砷量≤0.0001%，重金属含量(以铅计)≤0.004%。

应用　它作为牙膏研磨剂，硬度适中，稳定性良好，与牙膏其他大多数组分配伍，但不宜与氟共同配制含氟牙膏，否则容易生成氟化钙沉淀而影响牙膏的质量。

(3) 焦磷酸钙(Calicium Pyrophosphate)

分子式　$Ca_2P_2O_7$　　M_r：254.12

物理和化学性质　系白色多晶形晶体或粉末，无臭，无味，密度3.09g/cm³。几乎不溶于水，溶于稀盐酸、硝酸。用作牙膏研磨剂的焦磷酸钙的质量指标(企业标准，以质量分数计)：筛余量(325目)≤1%，pH值5～7，吸水量7.5～8.5ml/20g，灼烧失重≤1%，氯化物≤0.05%。

应用　它作为牙膏和牙粉研磨剂，适用于含氟化钠和氟化亚锡的牙膏，能使氟化物稳定，不致转化为氟化钙。

市售商品　上海骨胶厂生产。

6. 氢氧化铝(Alumium Hydroxide)

分子式　$Al(OH)_3$　　M_r：77.09

物理和化学性质　又名水合氧化铝，系白色无定形粉末或粉末状单斜晶体，密度2.42g/cm³，莫氏硬度3.0～3.5。不溶于水，溶于热盐酸、硫酸和碱类，是典型的两性氢氧化物。牙膏用的是α-氢氧化铝(三水铝矿型)，其性质稳定，摩擦力好，外观洁白，碱性较低。与氟化物相容性好，在420～450°C时失水生成氧化铝。其质量指标(企业指标，以质量分数计)：灼烧失重33%～35%，粒度320目以上≥98%，吸水量5～7ml/20g，pH值7.5～8.5，硫化物

不存在。

应用　用作牙膏的研磨剂，其软硬度适中。

市售商品　山东铝厂氧化铝分厂。

第十节　有机粉体填充剂

有机粉体填充剂包括近年发展的合成高分子微珠和金属皂类。这类粉体填充剂是人工合成的，其质量稳定、均匀。它可按要求制成指定大小和形状的颗粒，进行各种表面处理，密度也较小，分散性好，成本也不高，有时还具有多功能性。这对改进含粉类化妆品的质量起着很大的作用。

1. 纤维素微珠(Microporous spherical cellulose beads)

纤维素微珠组成为三醋酸纤维素或纤维素，它是高度微孔化的球状的粉末，相似于海绵球，质地很软，手感平滑，吸油性和吸水性很好，化学稳定性极好，可与其他化妆品原料配伍，赋予产物很平滑的感观。它分散性好，有助于防止结块和聚凝，使产品均匀，并具有良好的稳定性。微珠为惰性物质，又具有高度多孔性，这使它具有控制释放的能力，成为优良的载体原料。表1－9－19列出Presphere公司生产的纤维素微珠的质量指标。

表 1-9-19　　纤维微珠的质量指标

商品名		Celluflow C－25	Celluflow TA－25
化学组成		纤维素	三醋酸纤维素和纤维素
特性	颜色	白至浅灰，与标准相符	白色，与标准相符
	气味	无气味	无气味
	外观	无外来物的细粉	无外来物的细粉
	形状	微孔球状粉末	微孔球状粉末
粒径/μm		8～10	6～8
堆密度/g·cm^{-3}		0.6	0.3
密度/g·cm^{-3}		1.6	1.3
pH值		5.0～7.5	6.0～8.0
吸油量/ml·g^{-1}		0.91	1.50
孔体积/ml·g^{-1}		0.8	2.1
灼烧失重w/%≤		99.9%	99.0%
干燥失重w/%≤		8.0%	5.0%
重金属(以Pb计)含量/mg·kg^{-1}≤		10	10
砷(以As计)含量/mg·kg^{-1}≤		2	2
水溶物w/%		≤0.2%	无
平均孔径/μm		0.34	0.19
孔的总比表面/m^2·g^{-1}		9.7	44.5
乙酰化度/%			58～60

应用　它用作粉类化妆品的填充剂，用于香粉、粉饼、湿粉等。用于磨砂洗面奶作为摩擦剂，清洁作用优良，质软平滑。

市售商品　Celluflow TA－25、C－25(Presperse)。

2. 表面处理尼龙粉

用甲基硅氧烷和白矿油或仅用白矿油处理的球状尼龙粉很软滑，不仅提供光泽感，而且有助于消除光漫射引起的缺陷。表面处理后亲油性增加，皮肤粘着性好，分散性和触感改善。表1－9－20列Presperse公司表面处理尼龙粉的质量指标。

表 1-9-20　表面处理尼龙粉的质量指标

商品名		Nylon SI－N	Nylon N－D12
组成		尼龙粉、甲基硅氧烷、白矿油	尼龙粉、白矿油
特性	颜色	白色，与标准相符	白色，与标准相符
	气味	与标准相同	与标准相同
	外观	无外来杂质的细粉	无外来杂质的细粉
	形状	软的自由流动的球形粉末	软的自由流动的球形粉末
pH值(w=5%浆)		6.5～7.0	—
熔点t/°C		175～179	—
其他		铅<10mg/kg，砷<3mg/kg，微生物数<500个/g，无致病细菌	

应用　可用于无水、乳液和粉体类含粉化妆品。

市售商品　Nylon SI－N,N－012(Presperse)。

3. 聚乙烯粉(Polythylene powders)

聚乙烯粉种类较多。有微米级细粉和粗粉。微米级细粉很软，加入化妆品制剂中有光泽、遮盖力好，乳白色，能改进其物品体质。表1－9－21和表1－9－22列出一些聚乙烯粉的质量指标。

表 1-9-21　微米级聚乙烯细粉的质量指标

商品名		Micropoly 520	Micropoly 524	Micropoly 524－XF	Micropoly 2001
组成		聚乙烯	聚乙烯	聚乙烯	聚乙烯合成蜡－聚四氟乙烯
特性	颜色	乳白色			
	气味	与标准物相同			
	外观	无外来杂质的乳白色粉末			
	形状	软的自由流动的微粉			
粒径/μm		7	6(最大为16)	3(最大为12)	9
密度/g·cm^{-3}		0.95	0.96	0.50	0.99
熔点t/°C		110～114	123～125	123～125	121～132
其他		铅<20mg/kg，砷<3mg/kg，微生物数<100个g，无致病细菌			

应用　微米级聚乙烯粉可用于各类含粉化妆品。粗粒聚乙烯粉主要用作磨砂粉。

市售商品　Micropoly 520,524,524－XF,2001(Presperse);A－C 9A Polythylene, A－C316A Polyethylene (A－C Polyethylenes)。

4. 聚苯乙烯粉(Polystyrene)

聚苯乙烯粉是由纯的交联苯乙烯构成的球形粉末。透明微珠具有很好的耐酸、耐碱

表 1-9-22　　粗粒聚乙烯粉的质量指标

商　品　名	A－C 9A Polyethylene	A－C 316A Polyethylene
粒度大小	>98%(通过12目)	100%(通过40目)
酸值/mgKOH·g⁻¹	—	15～18
硬度/0.1mm(25°C)	<0.7	<0.5
滴点t/°C	117	140
密度/g·cm⁻³	0.94	0.98
堆密度/kg·m⁻³	468	529
粘度/mPa·s(约150°C)(Brookfield)	450	8500

和耐溶剂性。Presperse公司生产的聚苯乙烯粉是白色、可自由流动的球形粉末。水中悬浮液pH值5.5～8，粒径4.5～7.5μm，干燥失重质量分数≤2%，含铅≤20mg/kg，含砷≤1mg/kg，微生物含量<500个/g，无致病菌。

应用　可用于粉类和乳液类化妆品。用于粉饼有很好的压缩性，可改善粉的粘着性能。赋有光泽、润滑，它是代替滑石粉和二氧化硅的高级填充剂。

市售商品　Polysphere 3000sp(Presperse)。

5. 聚四氟乙烯微粉(PTFE Micronized Powders)

聚四氟乙烯微粉是微米级乳白色微粉，无臭无味，可自由流动。有纯PTFE微粉和PTFE－二氧化钛粉。Presperse公司的PTFE19和20微米级细粉的质量指标：粒度2μm(最大9μm)，密度(约25°C)2.2g/cm^3，软化点315°C，含铅≤20mg/kg，含砷≤3mg/kg，微生物含量<100个/g，不含致病菌。聚四氟化烯微粉有很好粘结性质，耐热性和耐化学性好，并可防止釉光形成和粉末飞扬，对皮肤粘着力好，赋予皮肤光泽和润滑感。

应用　主要用作粉饼的粘结剂和填充剂。

市售商品　PTFE 19,20 Micronized Powders(Presperse)。

6. 聚甲基丙烯酸酯微球(Polymethylmethacrylate,microspheres, PMMA)[16]

聚甲基丙烯酸酯微球是粒径5～10μm(90%)的球形微粒。实际上，它没有遮盖力，是透明无色的。其颜料的分散性比使用其他无机载体分散得快和完全。相对密度1.23，它可减少在乳液中的沉积作用。PMMA微球可被水/表面活性剂和油类体系润湿。在使用时很润滑，用后肤感平滑。在粉饼和香粉中，有润滑作用，能改善其中颜料的分散性，可避免使用时出现不均匀，也不会出现局部发亮，在皮肤表面形成均匀的滑润膜。市售的PMMA微球的物理性质：白色、自由流动的粉末，粒径5～10μm，比表面1.4m^2/g，吸油量52～53ml/100g，密度1.23g/cm^3，堆密度0.55g/cm^3，pH值(w=5%水溶液)6～7，灼烧失重(质量分数)(105°C)<10%，铅含量<20mg/kg，砷含量<3mg/kg，汞含量<1mg/kg。

应用　用于制造香粉、粉饼、胭脂和湿粉等。含单体少于10mg/kg时，无毒性，无刺激性。美国、欧共体和日本已批准在化妆品中使用。

7. 合成蜡微粉

合成蜡微粉是合成蜡或合成蜡与玉米谷蛋白用喷雾法制得的微米级微粉。它形状均匀，压缩性好，对皮肤附着力好。市售合成蜡微粉是乳白色可自由流动的粉末，不含外来

杂质。Presperse公司的合成蜡微粉Press－AID在三种：Press－AID(合成蜡和玉米谷蛋白，粒度7.5μm)，Press－AID－SP(合成蜡，粒度7.5μm)和Press－AID－XF(合成蜡和玉米谷蛋白，粒度3.0μm)。它们的质量指标：灼烧失重(质量分数)≥99%，失燥失重(质量分数)≤2%，冻凝点91～94℃，铅含量<20mg/kg，砷含量<3mg/kg，微生物含量<100个/g，无致病细菌。

应用　主要用于粉饼、胭脂等作为粘结剂。

市售商品　Press－AID，－SP，－XF(Presperse)。

8. 硬脂酸锌(Zinc stearate)

分子式　$(C_{17}H_{35}COO)_2Zn$　　M_r：632.33

物理和化学性质　白色细微粉末，有滑腻感。稍带刺激性气味。它实际是硬脂酸锌和棕榈酸锌的混合物。密度1.095g/cm^3，熔点120±3℃。不溶于水、醇和醚，能溶于苯、松节油和热乙醇。在有机溶剂中加热后遇冷成为胶状物。在空气中具有吸水性。无毒。对皮肤有良好的吸着性，润滑性好。市售商品细度为200目以下。

应用　它作为金属皂类粉剂，用于香粉、粉饼等制品。主要用作香粉的粘附剂，以增加香粉在皮肤上的附着力，质观软滑。

市售商品　国内生产厂家很多，如北京长阳化工厂、上海延安油脂化工厂、湖北武汉油脂化工厂、辽宁丹东油脂化工厂等。

9. 硬脂酸镁(Magnisium stearate)

分子式　$(C_{17}H_{35}COO)_2Mg$　　M_r：591.24

物理和化学性质　白色微细轻质粉末，有滑腻感。密度1.028g/cm^3，熔点88.5℃。微溶于水，溶于热的乙醇。无毒。对皮肤有良好的粘附性，润滑性好。其质量规格(中华人民共和国药典规格)(以质量分数计)：水分≤5%，镁含量6.5%～7.5% 重金属≤15mg/kg，铁≤0.01%，硫酸盐≤0.6%，氯化物≤0.15%。

应用　它作为金属皂类粉剂，主要用于粉类化妆品，可增进粘附性和润滑性。

市售商品　国内生产厂：上海葡萄糖厂、上海延安油脂化工厂、山东青岛第三化工厂、四川重庆长江化工厂等。

第十一节　珠光颜料(Pearlescent Pigments)[6,7]

珠光颜料是面部、唇、眼和指甲用美容化妆品最重要的着色剂。从物理光学的角度，颜料可分为三类：吸收颜料、金属颜料和干涉颜料。它们之间的差别如图1－9－10所示。

吸收颜料是吸收部分的入射光，并向各方向反射其余部分的光。这取决于颜料的类型，它与不同颜色相应的不同波长的光波被吸收和反射。大多数颜料是这类颜料。所有类型的颜料都有吸收。

金属颜料基本上是起着反光镜的作用，向某一方向反射入射光线，同时也有一些吸收，因而产生颜色。金属颜料较少地使用于化妆品工业中。

干涉颜料是起着干涉滤光片的作用。反射一部分入射光线，而另一部分光线透过颜料，透射光为入射光的补色。尽管很多珠光颜料是把干涉和吸收作用结合起来，但所有的

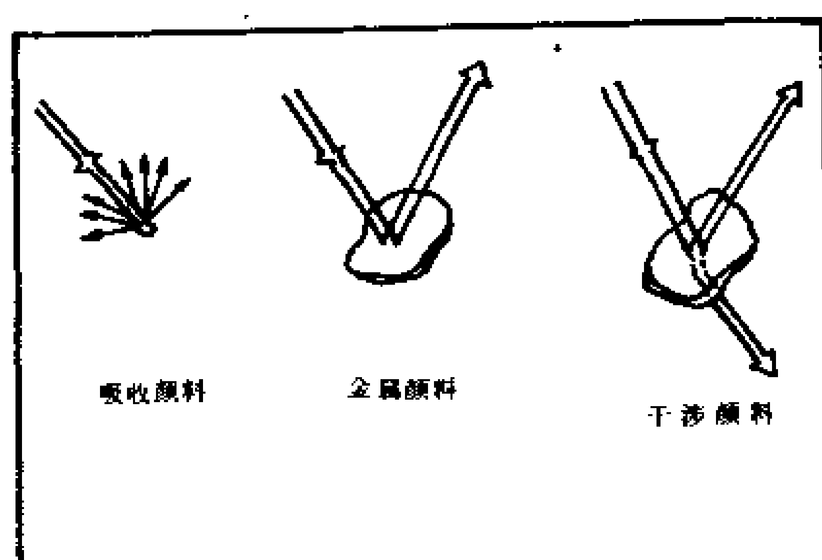


图 1-9-10 各类颜料(吸收、金属和干涉)的光吸收、反射和透过的差别

珠光颜料都属于干涉颜料。

这些颜料的差别是其所用原料的粒子大小和形状不同而引起的。吸收颜料主要是由不规则的小粒子(一次粒度<1μm)组成，而金属颜料需要有较大的如反光镜般平的表面。片状的粒子一般厚0.1～0.5μm，边长10～100μm。

珠光颜料是由较高折光指数的物质(表1-9-23)所构成的，它在低折光指数的环境介质中起干涉滤光片的作用。这些滤光片将某一合适角度的到达不同折光指数材料界面间的入射光分为补色的反射光和透射光部分(其余角度入射光也能被吸收和反射)。这种效应与我们日常生活中观察到的如肥皂泡、溢出的油类和珍珠的颜色等现象是相同的道理。

表 1-9-23　　一些不同材料的折光指数

材料名称	折光指数	材料名称	折光指数
空气	1.00	二氧化钛(锐钛矿型)	2.40
水	1.33	二氧化钛(金红石型)	2.60
硝基漆	1.50	Fe_2O_3	2.90
云母	1.58	BiOCl	2.15
蓖麻油	1.47	鸟嘌呤	1.90

干涉颜料的颜色，即反射光和透射光的波长，这取决于它的光学厚度。光学厚度定义为几何厚度与折光指数的乘积。根据物理学定律，光学厚度为光波长的1/2、3/2、5/2……倍数时，这部分光波会产生消光作用；而当光学厚度为光波长的1/4、3/4/、5/4……倍数时，这部分光波被增强。在某一光学厚度时反射光和透射光呈银白色，这就是典型的珠光颜料的颜色。干涉颜料的颜色不是由未被吸收部分光的漫散产生的，而是由特定波长的直接反射光产生的。随着观察的角度不同，看到的颜色和亮度是不同的。珠光颜料的粒子明显地比吸收颜料大，其粒子是透明的，在介质中它作为一个光学元件，光在其中穿过不同的距离(图1-9-11)，于是产生景深感觉。要获得珠光效果，干涉颜料必需混入到透明介质中，乳白的介质则会使珠光消失。

按照化学组成，珠光颜料可分成四类：鸟嘌呤、氯氧化铋、覆盖云母和碱性碳酸铅或

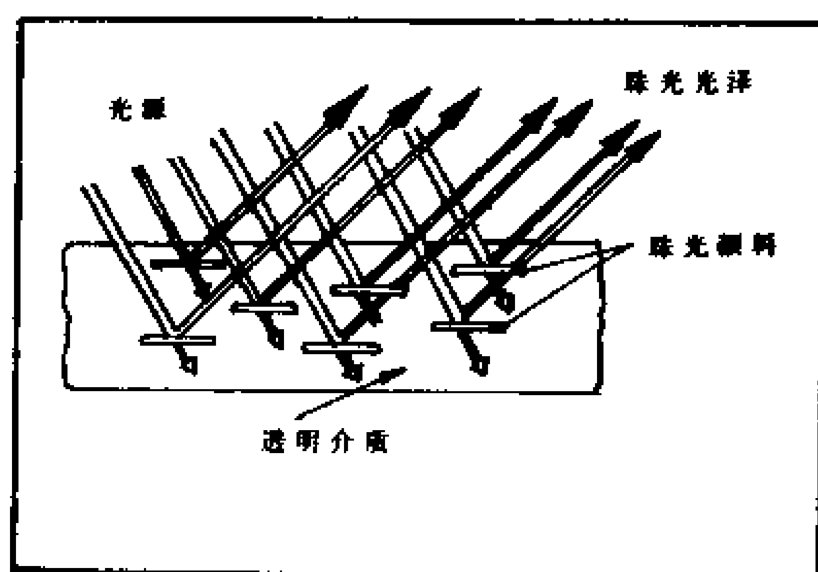
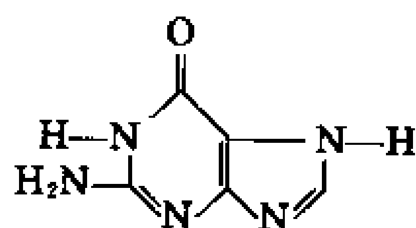


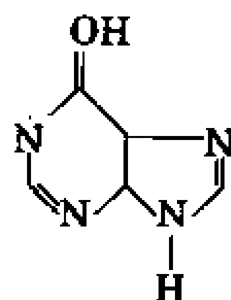
图 1-9-11 在透明介质中珠光颜料的光反射和景深效应的形成

砷酸铅。铅盐不适用于化妆品。此外，在化妆品中使用的脂肪酸聚乙二醇酯作为香波和乳液的珠光剂，这类珠光剂不属珠光颜料。

1. 鸟嘌呤(Guanine)[1]

结构式：





鸟嘌呤：$C_5H_5N_5O$ M_r：151.13　　6-羟基嘌呤：$C_5H_4N_4O$ M_r：136.11

C.I.Natural White 1(75170)

物理和化学性质　鸟嘌呤是一种天然产物，它是由鱼鳞制取的晶体材料，其化学组成为鸟嘌呤(含量质量分数为75%～97%)和6-羟基嘌呤(含量质量分数为3%～25%)的混合物。鸟嘌呤很软滑，具低密度和耐机械加工等性质。鸟嘌呤的化学组成、晶体大小和形状是由鱼类的生物学特性决定的。化学合成的鸟嘌呤不能沉淀出合适形状的晶体。市售的鸟嘌呤一般为水、蓖麻油和硝酸纤维的浆状物或悬浮物。严格地说，鸟嘌呤不是一种着色剂，而是用于产品使之产生珠光的物质。其色调由鱼鳞中的颜料类型和含量决定。当仅仅含鸟嘌呤时为银色或珠光色。其质量指标(FDA,1984)(以质量分数计)：鸟嘌呤≥75%，6-羟基嘌呤25%，灰分(800°C)2%，铅(以Pb计)20mg/kg，砷(以As计)3mg/kg，汞(以汞计)1mg/kg，总嘌呤含量≥96%。

应用　主要用作唇膏、指甲油和眼部化妆品的珠光剂。其价格较昂贵，故逐渐被合成原料所取代。

市售商品　Dew Pearl AH-1、TS-1(RITA)，Mearlmaid AA、BN、CP(Mearl)，Naturon 2X-AQ、2XBA、2XCO(Rona Pearl)。

2. 氯氧化铋(Bismuth Oxychloride)[28,29]

分子式　BiOCl　　M_r：260.43

C.I.Pigment White 14'31(77499)

物理和化学性质　在古代氯氧化铋就已开始被应用为化妆品的颜料。现今合成的BiOCl颜料包括有光泽较低的粉末颜料，很规则的BiOCl片晶在油类和硝酸纤维中的悬浮液，BiOCl覆盖的云母片与滑石粉片晶以及颜料覆盖的BiOCl－云母。BiOCl是白色带有光泽的结晶粉末。密度7.77g/cm³，折光指数2.15。其结晶颗粒大小各不相同，结晶是不规则的。它不透光，具有柔和的珍珠闪光。过度地露于光线下，色泽会变深，但也有耐紫外线的BiOCl。表1－9－24～1－9－26列出了它们的质量指标。

表 1-9-24　Presperse公司的氯氧化铋的质量指标

商品名	粒度范围/μm	外观
Pearl Ⅰ	15～25	可自由流动的银白色带珠光粉末
Pearl Ⅱ	5～20	可自由流动的白色带珠光粉末
Pearl Supreme	10～50	可自由流动的银色带珠光粉末
Pearl Super Supreme	25～100	可自由流动的带斑纹银色粉末
Pearl Sapreme UVS	10～50	可自由流动的银色珠光粉末

各种型号共同指标

BiOCl含量w/%	>98	铅含量/mg·kg⁻¹	<2
润湿剂含量	无	砷含量/mg·kg⁻¹	<3
干燥失重w/%(105°C,2h)	<1	汞含量/mg·kg⁻¹	<1
丙酮不溶物w/%	>98	细菌含量/个·g⁻¹	<100 无致病菌

表 1-9-25　BiOCl－云母的质量指标(Presperse公司)

商品名	BisMiCa 46	BisMiCa 55	BisMiCa 596
颜色	珠光白	珠光白	带斑纹珠光白
外观	自由流动粉末	自由流动粉末	自由流动粉末
BiOCl含量w/%	40	50	70
云母含量w/%	60	50	30
粒度/μm	15～25	15～25	15～25

注：共同指标与表1－9－24相同

表 1-9-26　BiOCl－云母珠光颜料的性质(Van Dyk公司)

商品名	BI－LITE20	BI－LITE ULTRAPRESS	BI－LITE ULTRAWhite	BI－LITE ULTRALITE
组成	BiOCl－白云母	BiOCl－白云母－硬脂酸钙	BiOCl－白云母－硬脂酸钙－TiO_2(0.1～1.0μm)	BiOCl－白云母
密度/g·cm⁻³	3.8	3.7	3.5	2.9
堆密度/g·in⁻³	2～5	4～6	2～4	2～4
平均径粒/μm	15～25	15～25	15～25	10～30

续表

商品名	BI－LITE 20	BI LITE ULTRAPRESS	BI－LITE ULTRAWhite	BI－LITE ULTRALITE
性质和用途	可被水和油润湿，密度较纯BiOCl小很多。适用于稠乳液和凝胶产品	硬脂酸钙表面改性，压缩性好，易于加工，增加光泽，易与其他粉剂配伍，也可用于乳液	胶体TiO_2沉积在表面，白度和遮盖力最好，在w－50%TiO_2时白度高，仍能保持光泽。易于混入于粉和乳液中	BiOCl浓度低，密度低，皮肤附着性好，滑润，亮度高

颜料－BiOCl－云母可组成(含硬脂酸钙)带色的珠光颜料。这类颜料在液体配方中不会产生多层沉积，加工过程简化，可不必球磨，生产过程粉尘少，悬浮和分散性好。热稳定性、pH稳定性和溶剂稳定性均好。在水溶液和非水溶液中润湿性和分散性很好，有利于改进产品的质量。表1－9－27列出一些带色珠光剂的物理性质。

表 1－9－27　颜料－BiOCl－白云母构成的带色珠光剂的物理性质(Van Dyk公司产品)

商品名 (ChromQ－LITE)	C.I.No	颜色	颜料	组成w/%			堆密度 /g·min^{-3}	密度 /g·cm^{-3}	平均粒径 /μm
				云母	BiOCl	颜料			
Black	77499	黑	氧化铁	45	30	25	4.4	4.0	10～25
Bronze	77492 77491	青铜	氧化铁	45	30	25	3.9	4.0	10～25
Light Blue	77520	浅蓝	亚铁氰化铁铵	57	38	5	3.8	3.6	10～25
Dark Blue	77520	深蓝	亚铁氰化铁铵	52	35	13	3.9	3.4	10～25
Yellow	77492	黄	氧化铁	45	30	25	3.9	4.0	10～25
Green	77288	绿	氧化铬	45	30	25	4.4	4.0	10～25
Gold	77492 77491	金	氧化铁	45	30	25	3.9	4.0	10～25
Magenta	75470	品红	胭脂红	57	38	5	3.6	3.4	10～25
Red	77491	红	氧化铁	45	30	25	4.7	4.0	10～25
Violet	77742	紫	锰紫	45	30	25	5.4	3.6	10～25
Aqua	77289	海蓝	氢氧化铬	45	30	25	5.1	3.6	10～25
Brown	77491	棕	氧化铁	45	30	25	4.1	4.0	10～25
Purple	77001	红紫	群青蓝	45	30	25	4.5	3.4	10～25
Mauve	77491	红紫	氧化铁	45	30	25	4.5	3.5	10～25

应用　主要用于唇膏、眼影膏和指甲油等美容化妆品。

市售商品　见表1－9－24～表1－9－27。此外，Mearl公司、Mallinckrodt公司和Rona Pearl公司都生产系列的珠光颜料。

3. 覆盖云母颜料(Coated mica)[29]

覆盖云母珠光颜料是当今品种最多和最重要的珠光颜料。这种珠光颜料是以片状云母粉为基底，表面用化学方法覆盖一层其他材料构成的复合颜料。白云母是略有珠光的粉末，质地很软，粘附性也很好，略具遮盖力，且易于着色，折光指数1.58。以云母为基底，使覆盖的材料具有正确的几何形状。最常见的覆盖材料是TiO_2。TiO_2有高的折光指数，但

用简便经济的方法不能使它形成片状的结晶。在云母表面覆盖一薄层TiO_2，构成片状的TiO_2－云母的珠光颜料(图1－9－12)。这类颜料的光学性质取决于化学组成、晶体结构、覆盖层的厚度、云母粒子的大小和生产方法。

这类颜料的光干涉产生的颜色与层的厚度有关。随着厚度增加，颜色由银色变为金、红、紫、蓝至绿。再进一步增加厚度，又开始颜料的循环。然而，这些二级(和三级)的颜色的亮度是不同的。除TiO_2外，其他一些物质，如红色氧化铁、黑红氧化铁、亚铁氰化铁、氧化铬和胭脂红等都可与TiO_2一起同时沉积在白云母上，使透明吸收颜料与干涉效应结合起来，产生浅色发亮的珠光颜料。

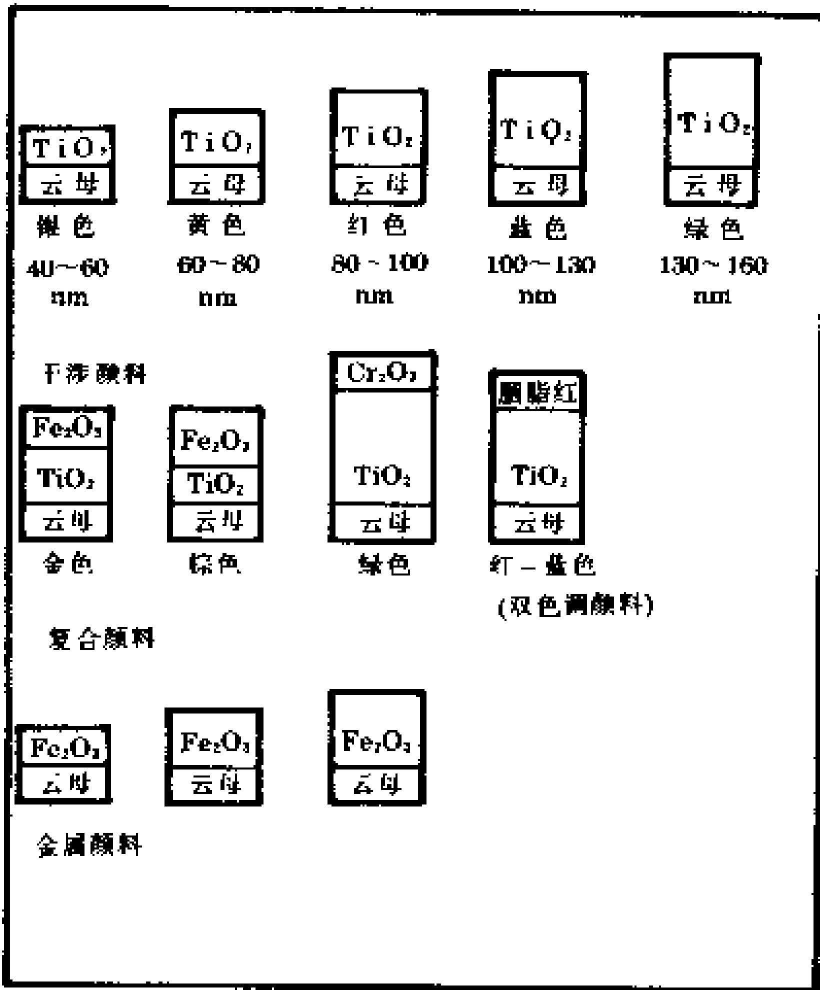


图 1－9－12　不同厚度的TiO_2和其他颜料产生不同的颜色

表1－9－28和表1－9－29列出Van Dyk公司覆盖云母类的一些珠光颜料的物理性质。

应用　主要用于指甲油、眼影膏、唇膏、湿粉和扑粉等美容化妆品。

市售商品　The Mearl Corparation, Van Dyk, Presperse Inc.等公司的产品。

表 1－9－28　　Van Dyk公司Lustra－Pearl系列覆盖云母珠光颜料的物理性质

商品名 Lustra－Pearl		Glimmer	Gloss	Satin	Slik	Gold	Amethyst
颜料		无	无	无	无	氧化铁	氧化铁
组成 w/%	云母	78	76	73	70	61	60
	颜料	0	0	0	0	4	20
	TiO_2	22	24	27	30	35	20
堆密度/$g\cdot in^{-3}$		4.0～45	3.0～4.0	2.5～3.5	2.4～3.4	3.0～4.0	4.0～6.0
密度/$g\cdot cm^{-3}$		2.7	2.8	3.0	3.0	3.4	3.0
平均粒径/μm		8～15	5～14	4～11	3～9	5～15	5～14

表 1-9-29　Van Dyk公司Spectra-earl系列覆盖云母珠光颜料的物理性质

商品名 Spectra-Pearl	C.I.No	颜　料	组成w/%			堆密度/ $g \cdot in^{-3}$	密度/ $g \cdot cm^{-3}$	平均粒径/μm
			云母	颜料	TiO_2			
BLW	77510	亚铁氰化铁铵	60	15	18	4.2	2.5	10~35
GNW	77288	氧化铬	50	35	14	4.2	3.3	10~35
BKW	77499	氧化铁	50	35	14	4.3	3.2	10~35
PLW	77007	群青蓝	50	35	14	3.6	2.6	10~35
BNW	77491	氧化铁	50	35	14	4.1	3.2	10~35
YWG	77792	氧化铁	45	35	19	4.4	3.3	10~25
BLG	77510	亚铁氰化铁铵	59	15	25	4.6	2.7	10~25
BNG	77288	氧化铬	45	35	19	4.8	3.5	10~25
BKG	77499	氧化铁	45	35	19	5.2	3.5	10~25
BNG	77491	氧化铁	45	35	19	5.0	3.5	10~25
MTW	75470	胭脂红	65	10	25	4.1	3.3	10~35
MTG	75470	胭脂红	65	10	25	4.1	3.3	10~25
RDW	77491	氧化铁	45	35	20	5.0	3.0	10~35
RDG	77491	氧化铁	45	35	20	5.0	3.0	10~25

参考文献

〔1〕Marmion, D.M. Handbook of U.S. Col for Foods, Drugs, and Cosmetic, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., 1984

〔2〕Johnson, R.M.,: Color Theory, in Pigment Handbook, Vol. Ⅲ, Lewis, P.A., ed., John Wiley & Sons, Inc., 1988, pp229~288

〔3〕G·阿格斯顿著，朱晓农译:《颜色理论及其在艺术和设计中的应用》，第1版，102~114页，北京，纺织工业出版社。

〔4〕Musell Book of Color, Glossy Finish Collection and Matte Finish Collection, Musell Color, Macheth Division of kollmorgen Corporation, Baltimor, Md, 1976

〔5〕Svedmyr, A.: The Natural Color System (An Enplanation), Cosmetics & Toiletries, Vol. 104, No.6, 58~60(1989)

〔6〕Emmert, R.: Instrumentation Color Matching of Pealescent Pigments, Cosmetics & Toiletries, Vol. 104, No.7, 57~65(1989)

〔7〕Greenstein, L.M.: Pearlescence (The Optical Bahavior of Nacreous and Interference), In Pigment Handbook, Vol.Ⅲ, Lewis, P.A., ed., John Wiley & Sons, Inc., 1988, pp357~390

〔8〕Faulkner, E.B.: Coping With International Color Regulations, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.4,45~49(1992)

〔9〕Faulker, E.B.: Formulating Decorative Cosmetics With Certifiable Colors, Cosmetics & Toiletries, Vol.104, No.7, 29~37(1989)

〔10〕 Cosmetic Color Additives, Frequency of Use, Cosmetics & Toiletries, Vol.104, No.7, 39～41(1989);Vol.109, No.4,91～92(1994)
〔11〕 Karuna－Karan, A. and Schick, B.: Natural Pigments from Algae, Cosmetics & Toiletries, Vol.105, No.2, 79～88(1990)
〔12〕 Mitton, P.B.: Opacity, Hiding Power and Tinting strength, In Pigment Handbook Vol. Ⅲ, Lewis, P.A., ed., John Wiley & Sons, Inc., 1988, pp289～339
〔13〕 Schlossman, M.L.: Treated Pigment - New Ways To Impart Color on the Skin, Cosmetics & Toiletries, Vol.105, No.2, 53～64(1990)
〔14〕 Driscoll, P.: Treated Pigments in Decorative Cosmetics, Cosmetics & Toiletries, Vol.104, No.7, 43～45(1989)
〔15〕 Grizzo, S.: New Talc Substitutes for Decorative Cosmetics, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.4, 39～43(1992)
〔16〕 Saintrond, A.: Pigment Treated with Floral Waxes, Cosmetics & Toiletries, Vol.106, No.11, 75～77(1991)
〔17〕 Faulkner, E.B. and Zavadoski, W.J.: Pigment Surface Treatments, Cosmetics & Toiletries, Vol.109, No.4,69～72(1994)
〔18〕 Technical Brochure, Finex Zinc Oxide; Luxelen, TI－Shper Spherical Ponders, Presperse Inc., 1991
〔19〕 Wason, S.K.: Precipitated Silica, in Pigment Handbook Vol.1, Lewis, P.A. ed., John Wiley & Sons, Inc., 1987 pp.139～161
〔20〕 Technical Brochure, Spheron, Presperse Inc., 1991
〔21〕 Remmer, T.E. and Kranich, H.: Diatomaceous Silca, in Pigment Handbook, Vol.1, Lewis, P.A. ed., John Wiley & Sons, Inc., 1987, pp125～136
〔22〕 Berry, H.K.: Aluminium Silicate (Kaolin), in Pigment Handbook, Vol.1, Lewis, P.A. ed., John Wiley & Sons, Inc., 1987, pp183～196
〔23〕 Dell, D.J.: Smectite Clays In Personal Care Products, Cosmetics & Toiletries, Vol.108, No.5, 79～85(1993)
〔24〕 Swinyard, E.A. and Lowenthal W.: Pharmaceutical Necessities, in Remington's Pharmaceutical Sciences, 17th Ed., Gennaro A.R. et al. ed., Mach Publishing Company, 1985, pp 1297
〔25〕 Technical Brochure, Presperse Talc Products, Presperse Inc., 1991
〔26〕 Technical Brochure, Velvet Veil 310,320,620,640,Sericite SL(S－152)、FSE(S－100)、SL－012,Presperse Inc., 1991
〔27〕 Armanini, L. and Aucar, B.: Evaluation of Feel: Lauroyl Lysine Treated Pigments, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.8, 85～90(1992)
〔28〕 Technical Brochure, Pearl Pigments, Presperse Inc., 1991
〔29〕 Pearlescent Pigments, Van Dyk, 1991

第十章 防 晒 剂

一般说来，防晒制品的主要用途在于防止日光浴时和皮肤敏感者在日光直接照射下产生的日光皮炎。太阳光线包括红外(>770nm)、可见(400~770nm)和紫外(<400nm)范围的连续谱。波长280nm以下的短波紫外线(UVC)在大气层中(臭氧层)几乎全部被吸收，到达地球表面的数量很少。人类皮肤对不同波长范围的紫外线的反应是不同的。可见和红外范围(400~1400nm)的辐射会使皮肤变红，但辐照过后很快消退;320~400nm(UVA)波长紫外线会氧化表皮中的还原黑色素而直接晒黑皮肤，一般不会引起红斑;280~320nm(UVB)波长紫外线会使皮肤引起急性皮炎(红斑)和灼伤。80年代以前，防晒制品主要防止UVB区紫外线的伤害，而对UVA区的紫外线注意甚少。在化妆品市场上还出售晒黑化妆品(Suntan)，配有紫外线吸收剂，能够通过使皮肤直接晒黑的UVA波长的紫外线，而吸收引起皮炎的UVB中波紫外线，这样即使经过较长时期的日光浴，皮肤上也不会产生炎症，并使全身尽快地呈现紫铜色的健康肤色。

近年来，皮肤医学科学研究发现，UVA紫外线在到达人体的紫外线总能量中占98%，它对玻璃、衣物、水和人的皮肤穿透性远比UVB紫外线强，对人的皮肤虽然作用较缓慢，但日积月累可导致严重损害。UVA会诱发光致敏作用、多形光斑疹，慢性光化皮炎、荨麻疹、红斑狼疮、皮肤变应性和光毒性反应，严重情况下还会诱发皮肤癌。UVA辐射已被认定为皮肤老化的主要原因之一。日晒还能使头发退色、降解，所以，目前的趋向是加强包括UVA区紫外线在内的防晒剂的研究。

防晒剂是能有效地吸收或散射太阳辐射能中对皮肤有伤害部分的物质，即能有效地吸收或散射太阳光中UVB和UVA范围的光波。这类物类也称紫外线吸收剂(UV Absorbers)。

第一节 防晒剂的分类

市售的防晒制品主要包括防晒制品和晒黑制品，其目的是防止或减少太阳辐射的伤害作用，或有助于皮肤晒黑，而不会因日晒引起皮肤的疼痛和皮炎。这些产品或多或少地都含有不同类型的防晒剂。

(一) 按用途分类的防晒剂[1~6]

1. 晒伤防护剂(Sunburn Preventive agent)

晒伤防护剂是能吸收等于或大于95%的波长范围在290~320nm的太阳辐射的防晒剂(即UVB吸收剂)。

2. 晒黑剂(Suntanning agent)

晒黑剂是起码能吸收85%的波长范围在290~320nm的太阳辐射，并能透过波长比320nm长的紫外线的防晒剂。使用晒黑剂后，经阳光照射，皮肤能产生浅的暂短的晒黑，有

时还会产生一些红斑，但不会引起疼痛和皮炎。

上述两类防晒剂都是特定波长范围的紫外线吸收剂。有些情况下，同一种防晒剂可同时用作上述两种用途，但浓度不同，即高浓度时用于晒伤防护，浓度低时用作晒黑剂。

3. 不透明阳光阻挡剂(Opaque Sunblock agant)

不透明阳光阻挡剂是利用物理的阻挡作用来达到最佳的防护。最常使用的这类防晒剂是二氧化钛和氧化锌。二氧化钛实际上是反射和散射全部紫外和可见范围(290～777nm)的辐射，因而它能防止或减少晒伤和晒黑。

此外，还有一些治标的和模拟性的制品，如添加一些晒黑的加速剂，促进皮肤黑色素的合成，可在最短时间内，使皮肤晒成古铜色，并减少红斑和皮炎。

(二) 按防护作用机理分类的防晒剂[4]

1. 物理阻挡剂(Physical blocker)

物理阻挡剂是能反射和散射紫外辐射的化合物，它包括二氧化钛、氧化锌、二氧化钛－云母和红凡士林等。这类防晒剂只要用量足够就可反射紫外，可见和红外辐射。近年来，这类防晒剂与紫外线吸收剂结合使用，可提高产品日光保护系数。一些新型的金属氧化物也开始应用于化妆品，专利文献已报道，使用微米级(0.2～20μm)[7～9]和纳米级(10～250nm)[11,12]的TiO_2粉制造防晒化妆品，这类制品透明度好，不会产生粉体不透明而发白的外观，对UVB和UVA防护作用都很好，具化学惰性，使用安全。这类金属氧化物包括二氧化钛、氧化锌、氧化铬、氧化钴和氧化锡等[8,12]。

2. 化学吸收剂(Chemical Absorber)[4]

化学吸收剂是指能吸收有伤害作用的紫外辐射的有机化合物。通常称为紫外线吸收剂(UV Absorber)。

按照防护辐射的波短不同，UV吸收剂可分为UVA和UVB吸收剂两种。

UVA吸收剂是倾向于吸收320～360nm波长范围的紫外光谱辐射的有机化合物(如二苯酮、邻氨基苯甲酸酯和二苯甲酰甲烷类化合物)。

UVB吸收剂是倾向于吸收290～320nm波长范围的紫外光谱辐射的有机化合物(如对氨基苯甲酸酯、水杨酸酯、肉桂酸酯和樟脑的衍生物)。

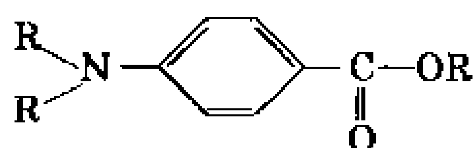
第二节　紫外线吸收剂

一、紫外线吸收剂的化学

按照化学性质和结构，市售的紫外线吸收剂可分为下列各类:

(一) 对氨基苯甲酸酯及其衍生物[Para amino benzoate (PABA) and its derivatives]

这类化合物都是UVB紫外线吸收剂，有如下的结构通式:



常用的对氨基苯甲酸酯类有六种:

① 对氨基苯甲酸(PABA)。

② 对氨基苯甲酸甘油酯(Glyceryl PABA)。

③ *N,N*－二甲基对氨基苯甲酸戊酯(*N,N*－Dimethyl PABA amyl ester)。

④ 乙基－4－双(羟丙基)氨基苯甲酸酯[Ethyl－4－bis(hydroxy propyl) amino benzoate]。

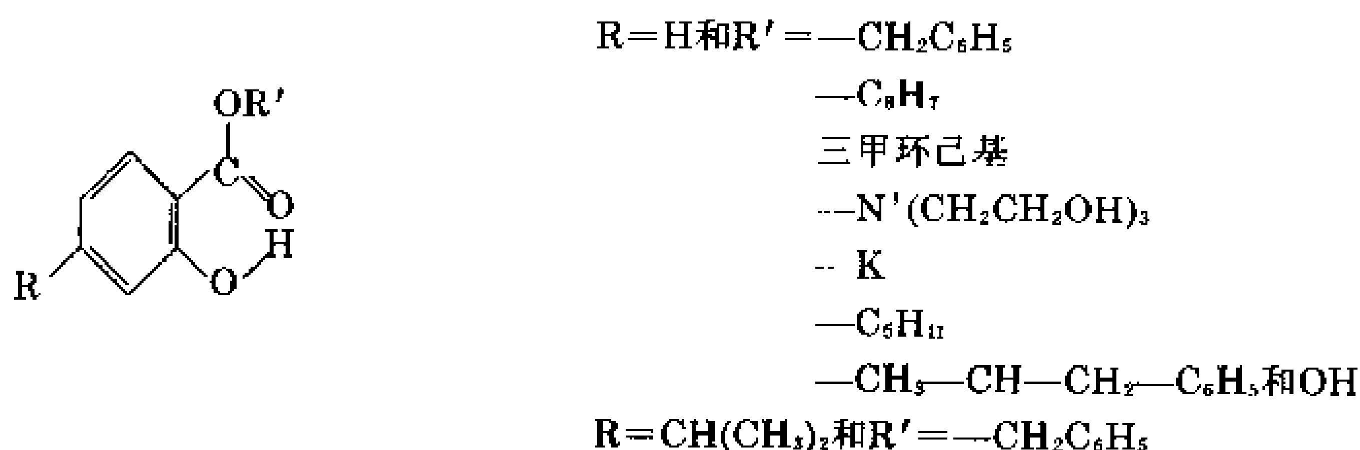
⑤ 聚氧乙烯－4－氨基苯甲酸(Ethoxylated－4－amino benzoic acid)。

⑥ *N,N*－二甲基对氨基苯甲酸辛酯(*N,N*－Dimethyl PABA Octyl ester)。

这类紫外线吸收剂是UVB吸收剂。由于它们含有两个极性较高的基团，所以，能形成分子间的氢键，使分子的缔合增加，倾向于形成晶态的化合物，在最终的产品中会形成粗粒，影响产品的使用和外观。这类分子与水或极性溶剂分子的缔合，能增加它们在水中的溶解度，而过于易溶于水，使产品的耐水性降低。氢键的作用，增强了溶剂对吸收波长的影响，使最大吸收波长向短波方向移动，从而影响防晒剂的效率。此外，羧基和胺基对pH值变化敏感，游离胺也倾向于在空气中氧化，引起颜色变化。近年来，这类紫外线吸收剂已较少使用，甚至有些防晒制品还声明不含"PABA"。

(二) 水杨酸酯及其衍生物(Salicylates and its derivatives)

这类化合物都是UVB紫外线吸收剂，有如下的结构通式:



常用的水杨酸酯及其衍生物有七种:

① 水杨酸苄酯(Benzyl salicylate)。

② 水杨酸辛酯(Octyl salicylate)。

③ 水杨酸三甲环己酯(Homomentyl salicylate)。

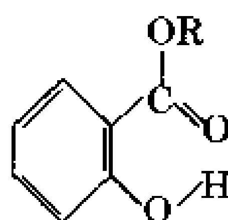
④ 水杨酸三乙醇胺(Triethanolamine salicylate)。

⑤ 水杨酸钾(Potassium salicylate)。

⑥ 对异丙基苯基水杨酸酯(Para isopropyl phenyl salicylate)。

⑦ 4－异丙基苯基水杨酸酯(4－Isopropyl phenyl salicylate)。

水杨酸酯类是一组邻位取代的化合物，其空间排列使其分子内可形成氢键，在300nm附近有UV吸收峰。



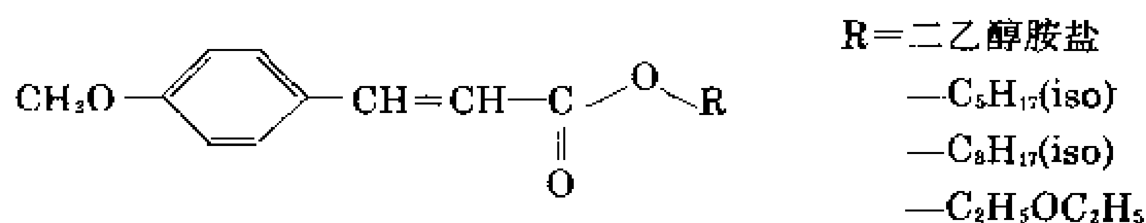
而间位和对位的羟基苯甲酸酯的最大吸收λ_{max}比300nm低、接近270nm。由于水杨酸酯分子内氢键的作用，酚基与羧酸酯会被拉紧，为了抗衡这样的空间张力，两个基团会稍稍偏离，不在一平面上。分子平面性的较小的偏离会引起消光系数的下降。尽管水杨酸酯类的UV吸收较弱，但有较好的安全使用的记录，较易添加于化妆品配方中，产品外观好，具稳定、润滑、水不溶等性能。此外，水杨酸酯类也是一些不溶性化妆品组分的加溶剂，例如，水杨酸辛酯常用于羟甲氧苯酮(Benzophenone－3)的加溶。

水杨酸三甲环己酯(HMS)是应用较广泛的紫外线吸收剂，市售HMS是顺式(15%)和反式(85%)两种(顺－反)异构体的混合物。

水溶性的水杨酸盐类对皮肤亲合性较好，对防晒制品的SPF有增强作用，并可用于发类制品。

(三) 肉桂酸酯类(Cinnamates)

这类化合物都是UVB吸收剂。有如下的结构通式:



R＝二乙醇胺盐
—C_5H_{17}(iso)
—C_8H_{17}(iso)
—$C_2H_5OC_2H_5$

现今，美国和欧洲允许使用的肉桂酸酯有如下四种;

① 4－甲氧基肉桂酸异戊酯(Isoamyl－4－methoxy cinnamate)。

② 2－乙基己基－4－甲氧基肉桂酸酯(2－Ethylhexyl－4－methoxy cinnamate)。

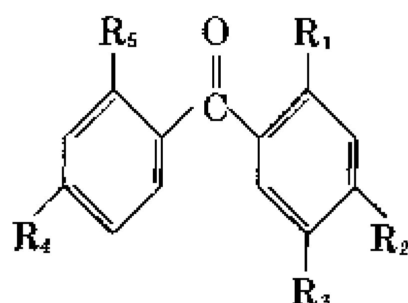
③ 2－乙氧基己基－4甲氧基肉桂酸酯(2－Ethyoxyethyl－4－methoxy cinnamate)。

④ 对－甲氧基－肉桂酸＝乙醇胺盐(Diethanolamine－p－methoxy cinnamate)。

目前，2－乙基己基－4－甲氧基肉桂酸酯是应用最广的UVB吸收剂。它分子中存在不饱和的共轭体系，体系中电子转移相应的能量吸收的波长在305nm附近，并有很强的摩尔消光系数(＞23000)。

(四) 二苯(甲)酮(Benzophenones)类化合物

这类化合物是UVA吸收剂。有如下的结构通式:



结构式中: ① 2－羟基－4－甲氧基二苯酮(Benzophenone－3);R_1＝OH，R_2＝OCH_3，R_3＝R_4＝R_5＝H

② 2，2′－二羟基－4－甲氧基二苯酮(Benzophenone－8);R_1＝OH，R_2＝OCH_3，R_3＝R_4＝H，R_5＝OH

③ 2－羟基－4－甲氧基二苯酮－5－磺酸(Benzophenone－4);R_1＝OH，R_2＝OCH_3，R_3＝SO_3H，R_4＝R_5＝H

④ 2,4－二羟基二苯酮(Benzophenone－1);R_1＝R_2＝OH，R_3＝R_4＝R_5＝H

⑤ 2,2′,4,4′－四羟基二苯酮(Benzophenone－2);$R_1=R_2=R_4=R_5=OH$,$R_3=H$

⑥ 2,2′－二羟基－4,4′－二甲氧基二苯酮(Benzophenone－6);$R_1=R_6=OH$,$R_2=R_4=OCH_3$,$R_3=H$

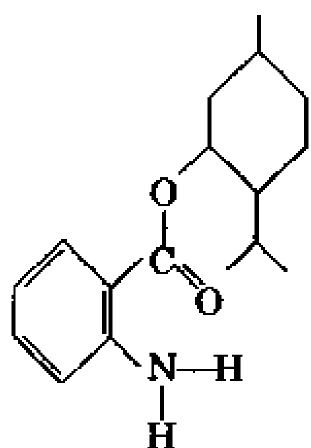
⑦ 2－羟基－4－*N*－乙基己基二苯酮(Benzophenone－12);$R_1=OH$,$R_2=OC_8H_{17}$(iSO)$R_3=R_4=R_5=H$

这类化合物都含有邻位和对位的取代基，有些还含有双邻位取代基，这样会生成分子内氢键，电子离域作用较容易发生，与此相应的能量需要也降低，最大吸收波长向长波方向移动，处于UVA范围。邻位和对位取代基的存在，构成这类化合物具有两个吸收峰，对位取代引起UVB吸收，邻位取代引起UVA吸收。

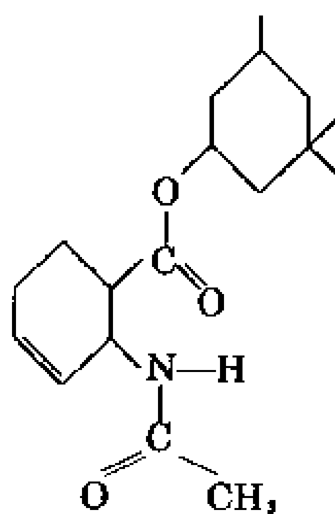
二苯酮类紫外线吸收剂在应用上还存在一些缺点：首先二苯酮类是芳香酮，与酯类不同，在体内，酯能被水解，产生的副产物能在体内新陈代谢(一种解毒的机理)，而芳香酮没有相近的新陈代谢过程；近年来，文献报道二苯酮类的化合物的致敏作用的几率较PABA高，出于安全性的考虑，很多公司都试图不使用这类化合物。其次，这类化合物都是固体，在化妆品配方中较难于处理和加溶。此外，这类化合物的最大吸收峰在330nm以下，只是刚进入UVA区。在不同溶剂中，有些二苯酮表现出较大的λ_{max}的位移，例如二羟甲氧苯酮在极性溶剂中λ_{max}值326nm，在非极性溶剂中λ_{max}值352nm。这类化合物中应用最广的是羟甲氧苯酮(Benzophenone－3)。

(五) 邻氨基苯甲酸酯(Anthranilate)[13]

这类化合物是UVA紫外线吸收剂，有如下的结构：



邻氨基苯甲酸盖酯
(menthyl anthranilate)



N－乙酰基邻氨基苯甲酸三甲基环己酯
(homomenthyl－*n*－acetyl anthranilate)

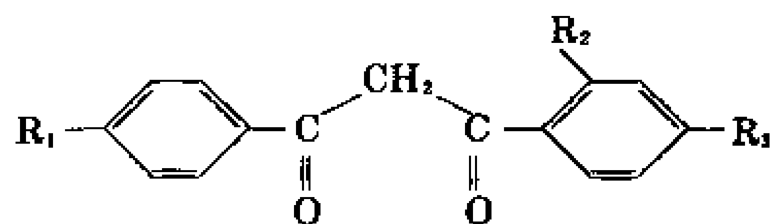
邻氨基苯甲酸酯是一类邻位取代的化合物，通过分子内氢键的形成使其稳定，其最大吸收峰在336nm附近。

近年来，消费者对UVA范围辐射的危险性更加关心，皮肤学家的研究结果已证实，320～400nm范围的辐射必需防护，以防止红斑，且长期作用会使皮肤老化和皱裂，甚至引起皮癌。90年代开始，很多化妆品厂家致力于这方面的开发研究，寻找高SPF值，防护UVA和对皮肤作用温和的紫外线吸收剂，邻氨基苯甲酸酯成为较佳的选择。邻氨基苯甲酸盖酯是液态，易溶于化妆品中的油类，也容易被乳化，稳定性高，最大吸收峰在336nm，不易受溶剂的影响，低气味。它与对甲氧基肉桂酸异辛酯配伍使用可提高SPF值，并具有防UVA的作用，效果较理想。与2－羟基－4－甲氧基二苯酮配伍，有加溶作用，防止结晶

从制品析出。其摩尔消光系数(5600)较对位取代的防晒剂低(一般大于20000)，但比其他邻位取代的防晒剂高(例如水杨酸酯)。

(六) 二苯甲酰甲烷类化合物(Dibenzoyl methanes)

这类化合物是UVA紫外线吸收剂，其结构通式如下：



结构式中：① 4－叔丁基－4′－甲氧基二苯甲酰甲烷；$R_1=t-C_4H_9$，$R_2=H$，$R_3=OCH_3$，$\lambda_{max}=$ 355nm

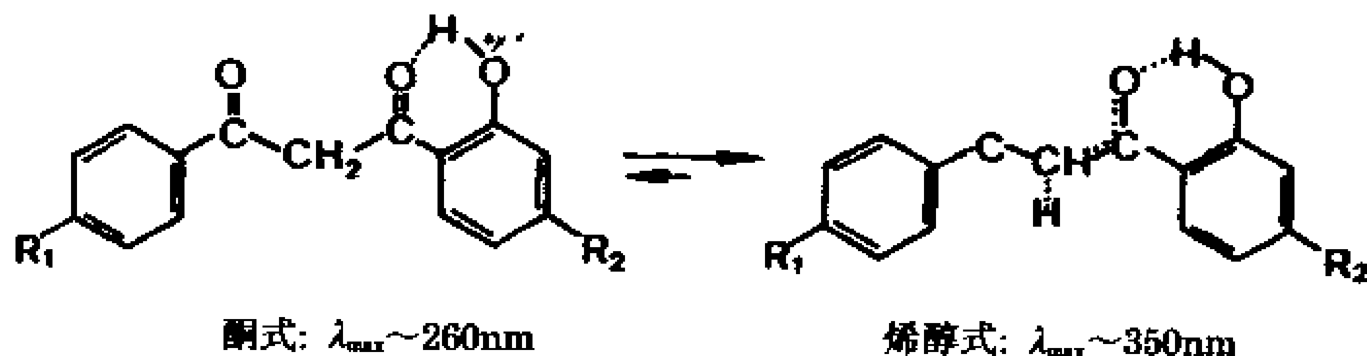
② 4－异丙基二苯甲酰甲烷；$R_1=iso-C_3H_7$，$R_2=H$，$R_3=H$，$\lambda_{max}=$ 345nm

③ 4,4′－二甲氧基二苯甲酰甲烷；$R_1=R_3=OCH_3R_3=H$，$\lambda_{max}=345nm$

④ 4－叔丁基－2′－羟基二苯甲酰甲烷；$R_1=t-C_4H_9$，$R_2=OH$，$R=H$，$\lambda_{max}=370nm$

⑤ 4－叔丁基－2′－羟基－4′－甲氧基二苯甲酰甲烷，$R_1=t-C_4H_9$，$R_2=OH$，$R_3=OCH_3$，$\lambda_{max}=373nm$

这类紫外线吸收剂存在酮/烯醇感光异构现象。其酮式异构体的λ_{max}约为260nm；烯醇式异构体的λ_{max}约为350nm，适用于作UVA的吸收剂。这种酮/烯醇的互变异构过程如下：

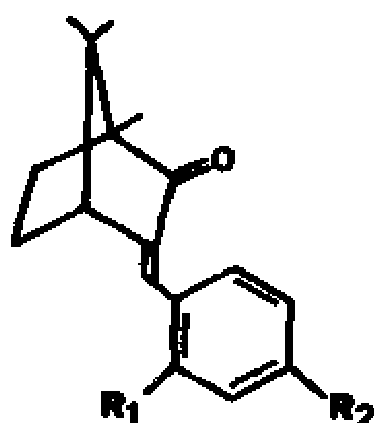


酮式：λ_{max}～260nm　　　　烯醇式：λ_{max}～350nm

上述五种化合物中前三种化合物①、②和③由于感光异构现象，各化合物部分呈酮式存在，导致对UVA防护的较大的损失，化合物①损失36%，化合物②损失40%，化合物③损失26%；而后两种化合物损失较少，化合物④损失3.6%，化合物⑤损失5%。二苯甲酰甲烷类化合物有很高的摩尔消光系数(>30000)，但光稳定性变低。

(七) 樟脑类衍生物(Camphor Derivatives)

这类化合物是UVB紫外线吸收剂，它们是含两个六员环的化合物。这类化合物在美国还未批准使用，欧共体和我国批准使用，其结构通式如下：



结构式中：① α－(2－氧代冰片－3亚基)－甲苯－2－磺酸；$R_1=H$，$R_2=SO_3H$；$\lambda_{max}=296nm$

② 3－(4－甲基亚苄基)－莰烷－2－酮；$R_1=H$，$R_2=CH_3$；$\lambda_{max}=300nm$

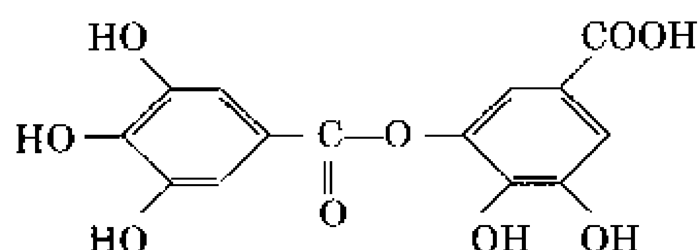
③ 3－亚苄基莰烷－2－酮；$R_1=H$，$R_2=H$；$\lambda_{max}=290nm$

这类化合物吸收290～300nm的辐射，摩尔消光系数较高，一般在20000以上，光稳定性好。

(八) 其他类型的紫外线吸收剂

1. 3,4－二羟基－5－(3,4,5－三羟基苯甲酰氧基)苯甲酸，三油酸酯[3,4－Dihydroxy－5－(3,4,5－trihydroxy benzoyloxy)benzoic acid, trioleate 或Digalloyl trioleate]

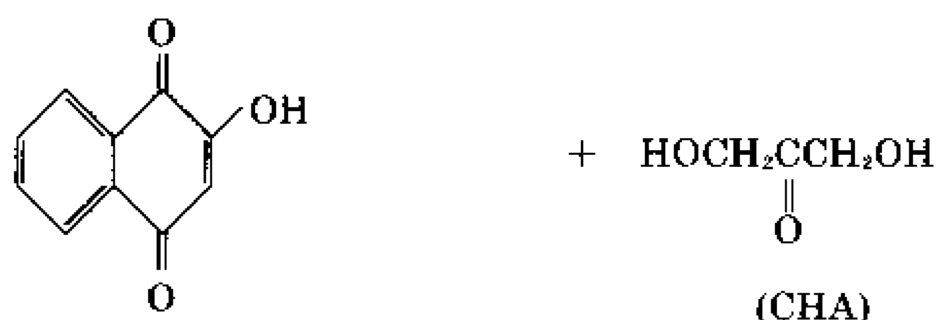
这化合物又名二棓酰三油酸酯，我国、美国和欧共体都批准使用，λ_{max}＝283nm。GB7916－87规定化妆品中最大允许质量分数为4％(美国FOA－OTC规定为2％～5％)。其结构式如下：



二棓酰的三油酸酯

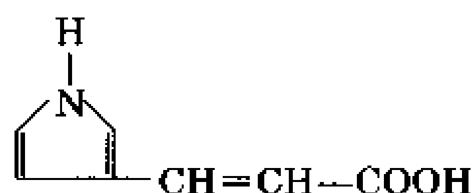
2. 2－羟基－1,4－萘醌和二羟基丙酮的混合物(2－Hyolroxy－1,4－napthoquinone with dihydroxy acetone,又称Lawson with dihydroxy acetone)。

这个混合物中二羟基丙酮已用作人工晒黑的加速剂。2－羟基－1,4－萘醌用作UV吸收剂。近年来，已较少使用(美国FDA－OTC批准使用质量分数为3％)其结构式如下：



3. 3－咪唑－4－基丙烯酸及乙酯(3－Imidazol－4－ylacrylic acid and ethyl ester)

这个化合又称咪唑丙烯酸(urocanic acid)。我国和欧共体批准使用。最大允许用量质量分数为2％(酸)。λ_{max}＝285nm其结构式如下：



(九) 一些新的紫外线吸收剂

近年来，防晒产品的市场迅速地增长并对UVA紫外线的伤害作用引起关注，要求发展新的广谱、高效和安全的紫外线吸收剂。大量专利文献报道了这方面的发展情况。一些紫外线吸收剂由于安全性的问题已被从批准或暂时批准使用的清单中除去。新的紫外线吸收剂有的是从上述几类化合物改性制成的，有的是新合成的化合物。尽管有些化合物还未正式被批准使用，但都经过一系列安全性试验，并且部分已在市场上出售。表1－10－1

表 1-10-1　　一些新的紫外线吸收剂

名称和结构	说　明
1. 二苯酮的衍生物[14] X＝碱金属离子、铵离子、氨基酸有机阳离子；Y和Z＝OH、C_{1-24}烷基、烷氧基、磺酸、碱金属盐；n和m＝0～3，$k+l$＝1～4	UVA吸收剂
2. 季铵化二苯酮[15] 由2,4－二羟二苯酮和4－羟基二苯酮的季铵化合物组成	UVA吸收剂，对角蛋白亲合力强，有抗菌活性，不刺激皮肤
3. 季铵化脂肪烷基氨基烷基肉桂酸酯[16] (quaternized fatty alkylaminoalkyl cinamates)	UVB吸收剂。 对皮肤和头发亲合力强
4. 二苯甲酰甲烷类化合物[17-19] X＝OH，NR_1R_2 Y,Z＝OH，C_{1-24}烷基，烷氧基，聚氧亚烷基 n,m＝0～3 R_1，R_2＝C_{1-24}直链或支链的脂族羟、羰基	UVA吸收剂，改善亲油性
5. 樟脑类衍生物 (1) 双[7,7－二甲基－2－氧－双环(2.2.1)己烷－1－甲烷磺酸][20]	UVA吸收剂。 λ_{max}＝345nm，光稳定性极好，光化学惰性
(2) N－(2－乙基己基)－4－(亚樟脑基甲基)苯磺酰胺和 1,4－[双(磺基亚樟脑基甲基)苯][21]	吸收范围：280～400nm。可用于易致感的皮肤
6. 阿魏酸酰胺(ferulic acid amide)[22] R＝H，直链、支链烷基或烯基	抑制皮肤炎症，使皮肤晒黑

续表

名称和结构	说　明
7. 5－亚烷基＝3＝吡咯啉－2－酮(5－Alkylidene＝3＝pyrrolin－2－ones)[23] (结构式：CH_3，OCH_3，PhCH，N，H，O)	UVA吸收剂。 λ_{max}＝346nm
8. 查耳酮衍生物(Chalcone derivatives)[24－25] R_1O—C₆H₄—CH＝CH—C(＝O)—C₆H₄—O—C(＝O)—R_2	UVA吸收剂。 λ_{max}＝350nm
9. 环亚己烯(Cyclohexenylidenes)[26] 10. L－硒蛋氨酸[27] 11. 壳多糖和脱乙酰壳多糖季铵化合物[28] (使用3,4,5－三甲氧基苯甲酰氯化铵季铵化) 12. 联二烯酰胺(Vinylogous amides)[29] R_1—C(＝O)—C(R_2)＝C(R_3)—N(R_4)(R_5) R_1＝烷基,环烷基,烯基,环烯基,芳香基取代芳香基,烷芳香基 R_2,R_3＝H,烷基、烯基、环烷基、环烯基 R_4,R_5＝H,烷基、烯基、环烷基、芳香基	UVB和UVA吸收剂防止紫外线诱发皮肤损伤，可被皮肤吸收，也会被洗掉吸收240～320nm的紫外线。皮肤亲合力好广谱紫外线吸收剂

列出一些近几年专利文献报道的紫外线吸收剂。

近年来，紫外线的物理阻挡剂也有较大的发展。纳米级和微米级的二氧化钛[30,31]，氧化锌[32]和氧化铈[33]开始用于UVA范围的防晒制品。

二、紫外线吸收剂的作用机理

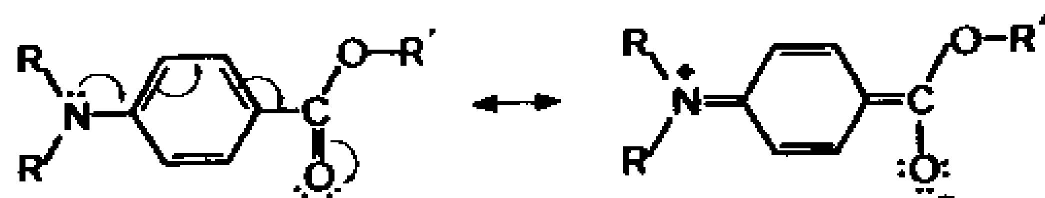
一般的紫外线吸收剂是含有1个羰基、形成共轭结构的芳香族化合物。在很多的紫外线吸收剂中，芳香环的邻位和对位被1个释电子的基团所取代(如氨基或甲氧基)，大多数紫外线吸收剂具有如下的一般结构：



X＝—CH＝CH—或不存在；　Y＝OH，OCH_3，NH_2，$N(CH_3)_2$

R＝C_6H_4Y，OH，OR′(R′＝甲基、戊基、辛基、盖基、高盖基)

这类构形的化合物吸收有伤害作用的短波(高能量)的UV射线(250～340nm)，并将保存的能量转变成无害的较长波(较低能量)的辐射(一般在380nm以上)。量子力学的计算已表明，在UVB和UVA区域的辐射量子的能量与下式所示的芳香化合物中电子的离域化共振能处于相同的数量级：



对位氨基苯甲酸的离域化共振

紫外线吸收剂分子吸收UV辐射的能量相应于引起"光化学激发"所需的能量。换言之，由于吸收这些紫外辐射，紫外线吸收剂的分子由基态(n)被激发至较高的能态(π^*)。当被激发的分了回到基态时，发射出的能量较开始时产生激发态所吸收的能量低，这部分能量以较长波的辐射的形式发射出来。

由激发态回到基态，发射出较长波的辐射可能经历不同的途径(见图1－10－1)。如果能量损失很大，发射辐射的波长足够长，在红外线波段，皮肤上可能会感到有温和的热辐射。由于皮肤直接暴露于太阳光下，接受到较强的热效应，上述的微小的热效应会被蔽盖，不易被觉知或探测出来。

当发射的能量处于可见光范围内，便可觉知荧光或磷光作用。这种现象在咪唑啉型紫外线吸收剂中是很普遍的，在制剂中或皮肤表面上可以看到淡蓝色的光。

在极端的情况下，发射的能量足够强(较短的波长)，可能会引起部分紫外线吸收剂的分子的光化学反应。顺式－反式或酮式－醇式异构现象在一些有机分子中已观察到，这样会引起该化合物最大吸收波长λ_{max}的位移。

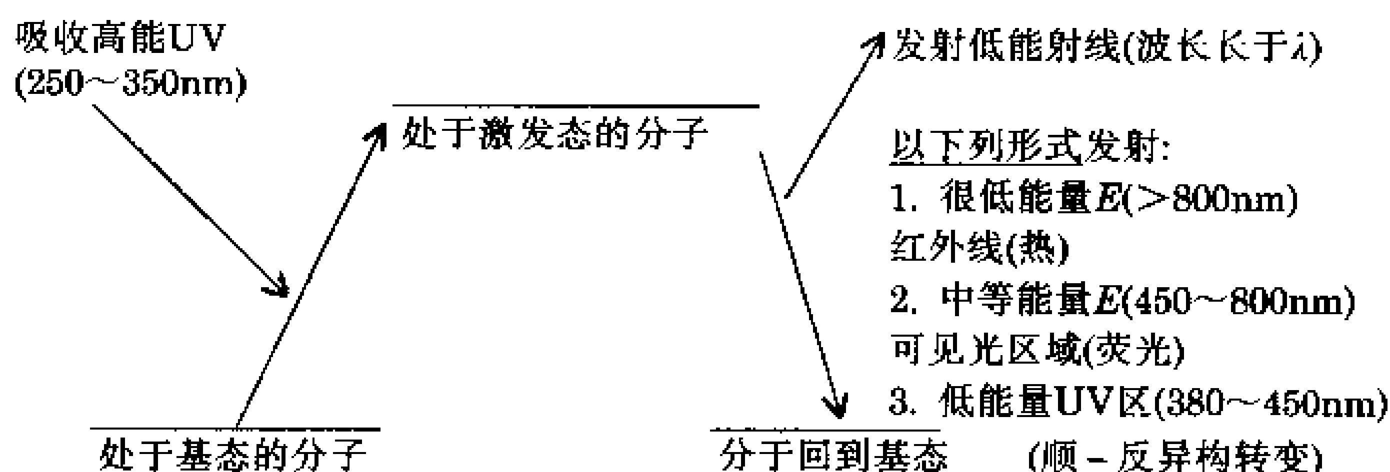


图 1－10－1　紫外线吸收剂吸有害的高能射线，使之变为无害的低能射线的过程图解

此外，其他的因素，如介质pH值，溶剂的作用都会使最大吸收波长位移;分子结构对称允许或对称禁阻的规律也会影响到紫外线吸收剂的消光系数(ε)。这些问题将在防晒制品部分加以讨论。

三、理想的紫外线吸收剂

Shaath[4]评述了防晒剂的化学，提出了理想的紫外线吸收剂应具有如下的性质:

① 能吸收280～360nm范围有伤害作用的UV辐射。如果一种紫外线吸收剂不能达到广谱的防腐作用，需要两种或更多种的制剂，吸收280～320nm(UVB)和320～360nm(UVA)范围的UV辐射。

② 在最大UV吸收波长λ_{max}处，具有大的消光系数(ε)。ε值超过20000是较好的情况。

这样在化妆品配方中添加最少量的紫外线吸收剂，即可获得最大可能的防护作用。

③ λ_{max}和ε不应受溶剂的影响。极性溶剂对极性较大的紫外线吸收剂有稳定作用，因而，降低了其分子基态的能级，引起吸收峰向紫移动(即向短波方向移动)。另一方面，紫外线吸收剂的基态极性低，而其光化学激发态极性较高，在极性溶剂中，λ_{max}会发生向红移动(即向长波方向移动)。理想紫外线吸收剂的基态和光化学激发态的极性应是相近的，因而使λ_{max}紫移(由于溶剂对基态的稳定作用)被其红移所抵消(由于溶剂对光化学激发态的稳定作用)。

④ 有很好的光稳定性和光化学惰性。如果分子中存在异构化作用(如顺－反式、酮式－醇式异构)，其降解的量子效率应较低，异构化作用是可逆的。

⑤ 在防水配方中，紫外线吸收剂应完全不溶于水。然而，水溶性紫外线吸收剂在发类制品或需要增加SPF值时，仍然起着重要的作用。

⑥ 无毒，不会致敏或无光毒性。

⑦ 能较好地与基质和配方中其他制剂配伍，便于使用和处理。

⑧ 由于紫外线吸收剂是构成防晒化妆品配方中的重要组分，有时质量分数会超过15%，如果它具有多种的功能，能赋予产物一些附加的特性，效果会更好。例如，同时具有润滑作用，加溶或乳化的性质，润湿作用，或可能赋予无香精配方而有温和的愉快的芳香，以掩盖基质的气味。

⑨ 不会使皮肤变色和引起刺痛感或皮肤干燥，不会沉积出结晶，涂于皮肤或头发时不会产生不愉快气味，不沾污衣服。

⑩ 紫外线吸收剂应是不含异构体的(即"异构体"纯)，化学稳定性好可长期贮存，对其他化妆品原料是化学惰性的。

⑪ 理想紫外线吸收剂应是价格适中，不会因此而过度地提高制品的成本。

显然，以上所述的性质是理论上的理想紫外线吸收剂应具备的。然而，迄今为止市售的紫外线吸收剂中尚没有一种能具有上述所有的特性。Shaath的评述对评价紫外线吸收剂和设计合成新的紫外线吸收剂是很有益的启示。

四、紫外线吸收剂的光降解作用

绝大多数紫外线吸收剂都是一些具有光化学活性的有机化合物。在紫外线的辐照下，它们会发生光降解作用，其UV稳定性和UV吸收λ_{max}的位置及ϵ值对防晒制品的日光保护系数SPF起着主要的作用；此外，制品的pH值、基质性质、皮肤上残留膜的厚度和制品的稳定性对SPF值也都有影响。Shaath[34]研究了一些防晒制品常用的溶剂对紫外线吸收剂稳定性的影响(表1－10－2)和λ_{max}位移的影响(表1－10－3)。

在不同溶剂中紫外线吸收剂的降解/%

表 1-10-2　　[含量为200mg/kg，用5倍最低红斑剂量(MED)辐照]

紫外线吸收剂	乙醇/水 (70/30)	肉豆蔻酸异丙酯	白矿油
2－羟基－4－甲氧基二苯酮	不溶	1.8	0.0
2,2′－二羟基－4－甲氧基二苯酮	1.9	0.3	0.0
丁基甲氧基二苯甲酰甲烷	4.8	2.9	20.6

续表

紫外线吸收剂	乙醇/水 (70/30)	肉豆蔻酸异丙酯	白矿油
水杨酸三甲环己酯	1.6	4.7	4.0
4-异丙基二苯甲酰甲烷	2.7	3.0	36.0
邻氨基苯甲酸盖酯	15.1	17.1	14.8
2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸2-乙基己酯	0.0	1.1	2.8
N,N-二甲基对氨基苯甲酸辛酯(ODMP)	3.9	52.8	31.2
对甲氧基水杨酸辛酯	39.1	18.7	18.7
水杨酸辛酯	1.5	9.8	0.0

表 1-10-3　在不同溶剂中紫外线吸收剂λ_{max}的最大位移

[含量为200mg/kg,用5倍最低红斑剂量(MED)辐照]

紫外线吸收剂	乙醇/H_2O (70/30) λ_{max}/nm		肉豆蔻酸异丙酯 λ_{max}/nm		白矿油 λ_{max}/nm	
	未辐照	辐照后	未辐照	辐照后	未辐照	辐照后
2-羟基-4-甲氧基二苯酮	329.4	329.2	328.1	328.0	327.9	325.0
2,2′-二羟基-4-甲氧基二苯酮	329.8	329.9	353.4	353.7	348.1	350.7
丁基甲氧基二苯甲酰甲烷	358.1	357.8	354.7	354.0	352.9	352.1
水杨酸三甲环己酯	304.2	304.7	307.3	307.3	307.8	307.2
4-异丙基二苯甲酰甲烷	352.1	349.7	352.7	352.9	348.9	339.8
邻氨基苯甲酸盖酯	342.9	336.4	339.0	339.7	342.0	340.5
2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸2-乙基己酯	305.9	305.5	299.8	300.1	299.3	299.8
N,N-二甲基对氨基苯甲酸辛酯(ODMP)	313.9	313.4	303.4	279.9	301.1	283.0
对甲氧基水杨酸辛酯	309.7	307.4	306.3	306.3	291.0	305.9
水杨酸辛酯	305.2	304.1	307.7	307.7	308.9	308.9

从表1-10-2的数据可看出水杨酸三甲环酯、对甲氧基水杨酸辛酯、邻氨基苯甲酸盖酯、2-氰基-3,3-二苯基丙 烯酸2-乙基己酯、2-羟基-4-甲氧基二苯酮和2 2′-二羟基-4-甲氧基二苯酮等有很好的光稳定性。其他化合物在不同的溶剂中表现出不同程度的降解。二苯甲酰甲烷衍生物和二甲基对氨基苯甲酸辛酯(ODMP)在非极性溶剂(如白矿油)中明显地降解,但在极性溶剂中(如乙醇/水混合物)实际上不降解。ODMP在肉豆蔻酸异丙酯中降解特别严重。对甲氧基水杨酸辛酯在白矿油和肉豆蔻酸异丙酯中表现出中等程度的降解,在极性高的乙醇/水溶液中降解达39%。

表1-10-3总结了一些紫外线吸收剂在不同溶剂中辐照前后λ_{max}的位移。邻位取代的化合物(如水杨酸辛酯、水杨酸三甲环己酯和邻氨基苯甲酸盖酯等)的λ_{max}几乎没有位移。可

能由于在这些紫外线吸收剂分子内形成氢键，减弱了与溶剂的相互作用。二苯酮类紫外线吸收剂也表现出相似的特性。

两种二苯甲酰甲烷化合物λ_{max}位移很小。ODMP在非极性溶剂中，λ_{max}在辐照后向紫位移较大(在白矿油中为18nm，在IPM中为23nm)。

五、紫外线吸收剂的接触致敏作用和光接触致敏作用

防晒制品与一般疗效化妆品不同，它主要是防护性的，而不是治疗性的。特别是近年来对日晒过度诱发皮肤癌的问题日益关注，防晒剂已开始添加到各种护肤制品中，如润肤霜、湿粉和唇膏等。化妆品使用者接触到防晒剂的机会增加，作为防晒作用的功能添加剂——紫外线吸收剂实际上是一类紫外辐射的吸收剂或光散射剂，它们吸收或散射紫外光，具有光化学或物理的活性，自然也可能会表现出光毒性和光敏化作用，特别是一些有机化合物类的紫外线吸收剂，它们和其他化妆品添加剂一样(如防腐剂和香精)对皮肤也有一些作用，也可能引起接触致敏作用。在防晒制品中，紫外线吸收剂的用量也较高(质量分数可高达26%)，引起接触致敏作用的几率较高。紫外线吸收剂与溶剂和基质制剂的相互作用，会引起交叉致敏作用。

光致敏作用(Photosensitization)[35]是一种光的间接反应，即刺激或敏化。如果是一种光引起的间接刺激作用，这种作用称为光毒性或光刺激作用。如果是一种光引起的间接敏化作用，这种作用称为光敏化作用。

临床研究表明防晒剂的光致敏率较低，约为0.1%～1～2%。Dromgoole[36]总结了1989年以前有关防晒剂接触致敏和光接触致敏的报道(表1－10－4)。表1－10－5列出一些典型防晒剂的接触变应性。对氨基苯甲酸(PABA)的致敏作用频度较高，目前，也很少使用。引起致敏作用的因素是很复杂的，异构体的存在、不纯物的含量、基质差异和pH值等都有很大的影响。紫外线的物理阻挡剂——TiO_2和ZnO不是致敏剂，但它们有吸留作用，也有报道它能引起荨麻疹。

交叉致敏作用是在一种或多种化合物存在时发生的附加的敏化变应。引起起始反应的变应原是原发致敏剂，继发变应原是那些引起交叉致敏的化合物。继发变应原一般是原发变应原的新陈代谢产物或结构相似的化合物，两者之间往往很难严格区分。

表 1-10-4　　一些防晒剂的接触致敏和光接触致敏作用

名　称	接触皮炎的患者数	光接触皮炎的患者数	总　数
对氨基苯甲酸	49	52	101
对氨基苯甲酸甘油酯	28	6	34
对二甲基氨基苯甲酸戊酯	6	14	20
对二甲基氨基苯甲酸辛酯	11	2	13
甲氧基肉桂酸乙氧基乙酯	5	10	15
二棓酰三油酸酯	1	0	1

续表

名　　称	接触皮炎的患者数	光接触皮炎的患者数	总　　数
2-羟基-4-甲氧基二苯酮	2	12	114
2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯酮	2	0	2
2-羟基-4-甲氧基二苯酮-5-磺酸	3	2	5
水杨酸高盖酯	2	2	4
2-苯基苯并咪唑-5-磺酸	4	2	6
丁基-甲氧基二苯甲酰甲烷	6	8	14
异丙基-甲氧基二苯甲酰甲烷	34	15	49
羟甲氧基甲基二苯酮	9	1	10
3-(4-甲基亚苄基)樟脑	16	5	21

第三节　世界各国有关防晒剂的法规和使用情况[38~49]

世界各国有关防晒剂的法规和使用情况存在着一些共同点和差别。各国都有其允许使用防晒剂的清单，有些国家规定了在化妆品中最大允许浓度、限用范围和标签上必要说明等。美国防晒剂法规较完善，文献中使用情况报道也较多。欧共体、日本、澳大利亚和南非等都有些具体的规定。我国也有化妆品组分中限用紫外线吸收剂的清单。现分别作如下讨论和比较。

(一) 美国有关防晒剂的法规和使用情况

1. 有关防晒剂的法规

美国FDA把防晒制品列为非处方药物(OTC)。在1978年，美国FDA发表了OTC药物中防晒制品的专家组报告和建议的专论，实质上是建议的市场法规的先行性的通报(简称ANPR)。ANPR在联邦注册，它包括FDA顾问专家提出的有关防晒制品的组成、试验和标签说明等问题。ANPR虽然不是正式法规，但美国的化妆品公司一直把ANPR作为防晒制品的指引性规定。ANPR的发表是作为防晒制品立法三个阶段的第一个阶段。在过去15年中，FDA收集各方面的意见和科学的数据，于1993年5月发表了OTC防晒制品的建议法规(PR)，或称试验性最终专论(TFM)，这是立法过程的第二个阶段，1993年的防晒制品的TFM已对1978年的ANPR作了一些修改和进一步的说明及解释。相信经过若干年后，在1993年TFM的基础上最后修订出最终专论(FM)或称最终法规(FR)，而正式立法。目前，美国化妆品公司主要把1993年防晒制品的TFM作为指引，虽然对一些问题也存在争论，但现时仍作为各公司共同遵守的准则。

根据1993年美国有关防晒剂TFM，批准使用的防晒剂清单分为三类(表1-10-6)。原未列入清单的氧化锌，FDA已暗示允许使用，现列入第Ⅲ类。有关防晒制品的规定将在有关制品部分讨论。

表 1-10-5　　典型防晒剂的接触变应性[①]

名　称(商品名)	敷贴试验浓度和基质	致敏频度EFS[①]	交叉致敏反应物	说　明
对氨基苯甲酸(PABA)	5%凡士林，1%乙醇	3	磺酰胺、普鲁卡因、对苯二胺、偶氮染料、2-羟基-4-甲氧基二苯酮和其他PABA衍生物	会沾污浅色衣物。引起光敏化作用和系统的湿疹性接触型皮炎
N-二甲基对氨基苯甲酸戊酯(或异戊酯)(Esca1506, Padimate A)	1%～5%凡士林	4	PABA	引起光毒性反应，日照后引起灼痛
苄基三唑衍生物	5%凡士林	4		
水杨酸苄酯	2%凡士林	3	依兰油、茉莉油、秘鲁香脂	引起的接触皮炎会使面部色素沉积
二棓酰三油酸酯(Solprotex 1)	3.5%凡士林	4		引起光敏化作用
2,2′-二羟基-4-甲氧基二苯酮	2%凡士林	3	2-羟基-4-甲氧基二苯酮	
2-(2*H*-苯并三唑-2-基)对甲酚	5%凡士林	4		用于指甲油作为紫外线吸收剂
对甲氧基肉桂酸2-乙氧基乙酯(Cinoxate, Giv Tan F)	1%凡士林	4	秘鲁香脂、肉桂酸苄酯、肉桂酸甲酯、肉桂基戊醇、肉桂醛	引起光敏化作用
3-(4′-甲基亚苄基)-莰烷-2-酮和4-异丙基-二苯甲酰甲烷混合物	2%矿物油	4		
对氨基苯甲酸甘油酯	1.5%～5%凡士林	3	苄基三唑衍生物、对位取代衍生物、磺酰胺、对氨基苯甲酸乙酯、苯胺、对苯二胺、2,4,6-三硝基酚、糖精	引起光敏化作用
3-(甘油氧基)-邻氨基苯甲酸甘油酯	5%～10%凡士林	4		
水杨酸高薄荷酯	2%橄榄油	4		
3-(4-甲基亚苄基)-莰烷-2-酮(Eusolex6300)	2%凡士林	4		
水杨酸甲酯	2%橄榄油	4		可能发生敷贴试验致敏，引起光敏化作用
2-羟基-4-甲氧基二苯酮	2%凡士林	4	2,2′-二羟基-4-甲氧基二苯酮	引起光敏化作用
水杨酸苯酯	2%凡士林	3		用于大部分化妆品
2-羟基-4-甲氧基二苯酮-5-磺酸	5%水溶液 5%～10%凡士林	3	2-羟基-4-甲氧基二苯酮	直接型荨麻疹反应

注：① EFS是估计的致敏频度：1－一般引起接触致敏作用　2—可能发生接触致敏作用　3—较少引起接触致敏作用　4—很少引起接触致敏作用

2. 使用频度表

表1－10－7为美国FDA统计的美国晒黑制品中防晒剂使用的频度表。表1－10－8为防晒制品中防晒剂使用频度表。

表 1-10-6　　美国FDA－OTC批准使用防晒剂[30~44]

第Ⅰ类防晒剂	
化学UVA吸收剂	**批准用量w/%**
2－羟基－4－甲氧基二苯酮(Oxybenzone)	2~6
2－羟基－4－甲氧基二苯酮磺酸(Sulisobenzone)	5~10
2,2′－二羟基－4－甲氧基二苯酮(Dioxybenzone)	3
邻氨基苯甲酸盖酯(Menthyl anthranilate)	3.5~5
化学UVB吸收剂	
对氨基苯甲酸(*p*－Amino benzoic acid)	5~15
对甲氧基肉桂酸2－乙氧基乙基酯(2－Ethoxyethyl *p*－methoxy cinnamate)	1~3
对甲氧基肉桂酸二月桂醇胺(Diethanolamine *p*－methoxy cinnamate)	8~10
二棓酰三油酸酯(Digalloyl trioleate)	2~5
4－双羟丙基氨基苯甲酸乙酯(Ethyl 4 bis(hgdroxypropyl aminobenzoate)	1~5
2－氰基－3,3′－二苯基丙烯酸－2－乙基己酯(2－Ethylhexyl－2－cyano－3,3－diphenylacrylate)	7~10
对甲氧基肉桂酸乙基己酯(Ethylhexyl *p*－methoxy cinnamate)	2~7.5
水杨酸2－乙基己酯(2－Ethylhexyl salicylate)	3~5
氨基苯甲酸甘油酯(Glyceryl aminobenzoate)	2~3
水杨酸高盖酯(Homomenthyl salicylate)	4~15
2－羟基－1,4－萘醌和二羟基丙酮(Lawsone with dihydroxyacetone)	3
二甲基对氨基苯甲酸辛酯(Octyl dimethyl PABA)	1.4~8
2－苯基苯咪唑－5－磺酸(2－Phenylbenzimidazole－5－sulfonic acid)	1~4
水杨酸三乙醇胺(Triethanolamine salicylate)	5~12
物理UV日光阻挡剂	
红凡士林(Red Petrolatum)	30~100
二氧化钛(Titanium dioxide)	2~25
第Ⅱ类防晒剂	
4－苯基二苯酮－2′－羧酸2－乙基己酯(2－Ethylhexyl 4－phenylbenzophenone－2′－Carboxylic acid)	
3－(4－甲基亚苄基)－莰烷－2－酮(3－(4－Methylbenzylidene) Camphor)	
3,4－二甲基苯基二羟乙酸酯钠盐(Sodium 3,4－dimethylphenyl glyoxylate)	
二甲基对氨基苯甲酸戊酯(Amyl dimethyl PABA)	≤5

续表

第Ⅲ类防晒剂	
对氨基苯甲酸与尿囊素复合物(Allantion Combined With aminobenzoic acid)	
5-(3,3-二甲基-2-降冰片烯基)-3-戊烯-2-酮(降冰片酮)	
[5-(3,3-dimethyl-2-norbornylidene) 2-penten-2-one (bornelone)]	
水杨酸二丙二醇酯(Dipropylene glycol salicylate)	
二甲基对氨基苯甲酸戊酯(Amyl dimethyl PABA)	含量$w<5\%$
氧化锌	

注: ① 第Ⅰ类防晒剂: 在OTC建议的专论中列为较好、安全和不可贴上假商标。第Ⅱ类防晒剂: 一般不认为是安全和有效的,或可贴上假商标的。第Ⅲ类防晒剂: 目前所得的数据还不足以最终认定这些化合物是防晒活性组分。

② 在1993年TFM中已删除化学防晒剂的最低使用量。

③ 根据含量范围,二甲基对氨基苯甲酸戊酯(即Padimate A)分属第Ⅱ类和第Ⅲ类。1978年ANPR中原属第Ⅰ类。

表 1-10-7 美国晒黑制品中使用防晒剂频度表[38]

名 称(英文名)	1990年使用频度	1986年使用频度
甲氧基肉桂酸辛酯(Octyl methoxy cinnamate)	127	40
二甲基对氨基苯甲酸辛酯(Octyl dimethyl PABA)	85	56
二羟基丙酮(Dihydroxyacetone)	30	—
2-羟基-4甲氧基二苯酮(Benzophenone-3)	29	31
水杨酸辛酯(Octyl Salicylate)	29	13
水杨酸高盖酯(Homosalate)	24	27
2-羟基-p-甲氧基肉桂酸酯(Cinoxate)	20	23
2-苯基-5-苯并咪唑磺酸 (2-Phenyl-5-benzimidazolessulfonic acid)	8	—
二棓酰三油酸酯(Digalloyl trioleate)	4	3
二甲基对氨基苯甲酸戊酯(Amyl dimethyl PABA)	3	4
二羟丙基对氨基苯甲酸乙酯(Ethyl dihydroxypropyl PABA)	3	3
5-苯甲酰-4-羟基-2-甲氧基苯磺酸(Benzophenone-4)	1	1
p-甲氧基肉桂酸二乙醇酰胺(DEA P-methoxycinnamate)	1	—
氰双苯丙烯酸辛酯(Octocrylene)	1	—
对氨基苯甲酸(PABA)	1	2
水杨酸三乙醇胺(TEA Salicylate)	1	1

表 1-10-8　　　　美国防晒制品中使用防晒剂的频度表[48]

名　称(英文名)	1990年使用频度	1986年使用频度
二甲基对氨基苯甲酸辛酯(Octyl dimethyl PABA)	634	420
2,2',4,4'－四羟基二苯酮(Benzophenone－2)	516	233
2－羟基－4－甲氧基二苯酮－5－磺酸(Benzophenone－4)	334	181
甲氧基肉桂酸辛酯(Octyl methoxycinnamate)	275	71
2－羟基－4－甲氧基二苯酮(Benzophenone－3)	228	102
2,4－二羟基二苯酮(Benzophenone－1)	178	90
水杨酸高盖酯(Homosalate)	162	68
水杨酸辛酯(Octyl salicylate)	94	51
2－[2'－羟基－5'－甲苯基]苯并三唑(Drometrizole)	65	84
2,2'－二羟基－4,4'－二甲氧基－5,5'－二磺基二苯酮(Benzophenone－9)	45	20
二苯酮－11(即二苯酮－6,二苯酮－2其他二苯酮的混合物(Benzophenone－11)	43	28
水杨酸甲酯(Methyl salicylate)	39	40
二羟丙基对氨基苯甲酸乙酯(Ethyl dihydropropyl PABA)	37	28
对羟基苯甲酸(PABA)	37	2
3－[4－甲基亚苄基)－*dl*－樟脑[3－(4－methylbenzylidene－*dl*－Camphor]	38	—
2－乙氧基－*p*－甲氧基肉桂酸酯(Cinoxate)	27	27
丁基甲氧基二苯甲酰甲烷(Butyl methoxydibenzoylmethane)	24	—
对氨基苯甲酸甘油酯(Glyceryl PABA)	23	—
双(2－羟基－4－甲氧基苯基)－甲酮(Benzophenone－6)	20	100
对甲氧基肉桂酸二乙醇酰胺(DEA *p*－methoxy cinnamate)	15	
对氨基苯甲酸乙酯(Benzocaine)	12	11
5－(3,3－二甲基－2－降冰片烯基)－3－戊烯－2－酮(Bornelone)	11	—
2－氰基－3,3－二苯基丙烯酸乙酯(Etocrylene)	11	3
2－苯基－5－苯并咪唑磺酸(2－Phenyl－5－benzimidazole－Sulfonic acid)	11	
水杨酸三乙醇胺(TEA－Salicylate)	10	2
二甲基对氨基苯甲酸戊酯(Amyl dimethyl PABA)	5	39
二棓酰三油酸酯(Digalloyl trioleate)	4	—
氰双苯丙烯酸乙己酯(Octocrylene)	4	—
PPG－2水杨酸酯(PPG－2 Salicylate)	4	—
2,2'－二羟基－4－甲氧基二苯酮(Benzophenone－8)	3	4
二苯酮(Benzophenone)	2	2

3. 实际使用情况

美国允许使用的防晒剂(Ⅰ类)有20种。其中有9种已不使用或很少使用。

由于对氨基苯甲酸的安全性和高水溶性，UV吸收峰的位置偏向短UV段(λ_{max}=283nm)等原因，现已很少使用。甚至有些产品称声"不含PABA"(PABA－free),

以致吸引消费者。此外，二甲基对氨基苯甲酸戊酯(Padimate O)已从Ⅰ类防晒剂清单中删除。

二棓酰三油酸酯的UV吸收作用较差，现已很少使用。

对甲氧基肉桂酸2－乙基己酯已被甲氧基肉桂酸辛酯所取代，停止在市场上出售。

由于2,2′－二羟基－4－甲氧二苯酮的溶解性较差，并会使皮肤产生蓝色的荧光，现今也很少使用。

虽然，4－双羟丙基氨基苯甲酸乙酯是很好的UVB吸收剂，但由于它在一般化妆品使用的油类中溶解度很差，故限制了它使用的范围，现今已停止在市场上出售。

氨基苯甲酸甘油酯极易溶于水中，在防水的配方中是无效的；此外，产品中含有氨基苯甲酸乙酯，对其安全性也提出了疑问。

水杨酸高蓋酯的吸收作用低，其消光系数低，现已很少使用。

2－羟基萘醌(Lawsone)和二羟基丙酮混合物只用于晒黑制品。

红凡士林性质粘稠、油腻，吸收作用也差，也很少使用。

余下的11种防晒剂，其中4种(甲氧基月桂酸二乙醇胺，2－苯基苯咪唑－5－磺酸、2－羟基－4－甲基二苯酮磺酸和水杨酸三乙醇胺)是水溶性防晒剂，它们在典型耐水配方中的使用也较少。下列7种是最常使用的防晒剂。

邻氨基苯甲酸蓋酯(Menthyl anthranilate)。

2－氰基－3,3′－二苯基丙烯酸－2－乙基己酯(Octocrylene)。

甲氧基肉桂酸辛酯(Octyl methoxycinnamate)。

水杨酸辛酯(Octyl salicylate)。

二甲基对氨基苯甲酸辛酯(Octyl dimethyl PABA)。

2－羟基－4－甲氧基－二苯酮(Benzophenone－3)。

二氧化钛和氧化锌(Titanium oxide and zinic oxide)。

根据Klain[12]观点，这7种常用的防晒剂只能满足当前实际应用的一些防晒制品配方的需要。

(二) 欧共体有关防晒剂的法规和使用情况

欧共体有共同的化妆品指令，但这些指令不是法规。根据罗马协定，所有欧共体成员都要服从这些指令和相应的修正建议，并在指令公布18个月后将其转变为本国的法规。化妆品指令包括一些重要的附件(Annex)，附件VII列出允许使用的UV吸收剂的清单和最高允许使用浓度。1983年，欧共体化妆品指令的附件VII中规定了6种允许使用和32种暂时允许使用的UV吸收剂。后来经过修订，构成了欧共体和欧洲香精、化妆品和洗涤用品协会联络委员会(简称COLIPA)成员共同的一份允许在欧洲使用的UV吸收剂的清单(表1－10－9)。这份清单只包括25种UV吸收剂，二氧化钛、云母和氧化锌未列入附件VII中，而列于附件Ⅲ着色剂清单内，对其使用浓度没有限制。

在EEC允许使用的UV吸收剂清单中，樟脑衍生物和二苯甲酰甲烷两类化合物在美国是不允许使用的。樟脑衍生物是较好的UVB防护作用，但与在美国和欧共体中都能使用的肉桂酸酯比较，其优点不突出。二苯甲酰甲烷类化合物在美国之外的地区广泛用作UVA吸收剂。它们是现用的UVA吸收剂中消光系数最大的一类化合物。

表 1-10-9 EEC和COLIPA成员允许在欧洲使用UV吸收剂清单[39]

EEC序号	COLIPA序号	名称	最高允许浓度w/%	标签上必要注明
1.1	S1	4-氨基苯甲酸[4-Aminobenzoic acid (即PABA)]	5	
1.2	S57	N,N,N-三甲基-4-(-2-羟冰片-2-亚甲基)苯胺甲基硫酸盐 [N,N,N-Trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenemethyl)anilinium methyl sulphate]	6	
1.3	S12	水杨酸高蓋酯(Homosalate(INN))'	10	
1.4	S38	2-羟基-4-甲氧基二苯酮[Oxybenzone(INN)]	10	含2-羟基-4-甲氧基二苯酮
1.5	S46	3-咪唑-4-基丙烯酸及乙基酯(3-Imidazol-4-ylacrylic acid and ethylester)	2	以酸式表示含量
1.6	S45	2-苯基苯并咪唑-5-磺酸及其钠、钾和三乙醇胺盐 (2-Phenylbenimidazole-5-sulphonic acid andits k, Na and TEASalts)	8	以酸式表示含量
1.7		3,3′-(1,4-苯基二次甲基)-双(7,7-二甲基-2氧双环-[2.2.1]-庚烷-1-甲烷磺酸及其盐 {3,3′-(1,4-Phenylendimethin)-bis(7,7-dimethyl-2-oxo-bicyclo-[2,2,1]-heptane-lmethane sulfonic acid}	10	以酸式表示含量,气雾制品中标明含此物质
2.1	S2	4-双(羟丙基)氨基苯甲酸乙酯(Ethyl-4-bis(hydropropyl aminobenzoate)	5	
2.2	S3	乙氧基化-4-氨基苯甲酸(Ethoxylated-4-aminobenzoic acid)	10	
2.4	S6	1-(4-氨基苯甲酸)甘油酯[Glyceryl-1-(4-aminobenzoate)]	5	
2.5	S8	4-甲氧基苯甲酸-2-乙基己酯(2-Ethylhexyl-4-dimethylaminobenzoate)	8	
2.6	S13	水杨酸2-乙基己酯(2-Ethylhexyl salicylate)	5	
2.12	S27	4-甲氧基肉桂酸戊酯(Amyl 4-methoxycinnamato)	10	
2.13	S28	4-甲氧基肉桂酸-2-乙基己酯(2-Ethylhexyl4-methoxycinnamate)	10	
2.14	S29	2-乙氧基-p-甲氧基肉桂酸酯(Cinoxate)	5	
2.15	S55	二棓酰三油酸酯(Digalloyl trioleate)	4	
2.16	S39	2-羟基-4-甲氧基-4′-甲基二苯酮(2-Hydroxy 4-methoxy-4′-benzophenone,又名Mexenone)	4	含2-羟基-4-甲氧基-4′-甲基二苯酮
2.17	S40	2-羟基-4-甲氧基二苯酮-5-磺酸及其钠盐 (Sulisobenzone and sulisobenzone sodium)	5	以酸式表示含量
2.24	S59	α-(2-氧代冰片-3-亚基)甲基-4-磺酸及其盐 [α-(2-Oxoborn-3-ylidene)toluene-4-sulphonic acid and its salts]	6	以酸式表示含量
2.25	S60	3-(4-甲基亚苄基莰烷-2-酮[3-(4-Methylbenzylidene)bornan-2-one]	6	
2.26	S61	3-亚苄基莰烷-2-酮(3-Benzylideneboran-2-one)	6	
2.28	S64	1-p-枯烯基-3-苯基丙烷-1,3-二酮(1-p-Cumenyl-3-phenylpropane-1,3-dione)	5	
2.29	S16	水杨酸4-异丙基苄酯(4-Isopropylbenzyl salicylate)	4	
2.31	S66	1-[4-特丁基苯基-3-(4-甲氧基苯基)丙烷-1,3-二酮] 1-{[4-tert-Butylphenyl-3-(4-methoxyphenyl)propane-1,3-dione]}	5	
2.32		2,4,6-三苯胺基(p-羰基-2′-乙基己基-1′-氧代)-1,3,5三嗪 [2,4,6-Trianilino-(p-carbo-2′-ethylhexyl-1′-oxy)1,3,5-triazine]	5	

注: INN表示国际非专利药品名称

然而，这些吸收剂也具有一些缺点，如价格较贵，在非极性溶剂中溶解度较小，UV稳定性较差。它们也会与一些其他防晒剂形成电荷转移络合物(如二甲基对氨基苯甲酸辛酯)。甲醛和甲醛供体能使它们失活，此外，对它们的安全性也有些质疑。

(三) 日本有关防晒剂的法规和使用情况

日本化妆品原料词典(Japan Cosmetic Ingredients Dictionary，简称JCID)和日本化妆品原料标准(The Japanese Standards of Cosmetic Ingredients 简称JSCI)都列出日本允许使用的UV吸收剂。JSCI列出近200种常用的化妆品原材料的标准及相应的试验方法，与药典相似，所列的原材料都规定了物理和化学的纯度要求。UCID与美国《CTFA化妆品原料词典》相似，列出名称、结构式和商品名。在日本，化妆品产品只可以含有JSCI和JCID所列的原材料。表1－10－10列出日本允许使用的UV吸收剂。

表 1-10-10　　日本允许使用的UV吸收剂

对氨基苯甲酸(PABA)	4－甲氧基肉桂酸－2－乙氧基乙酯 (2－Ethoxyethyl－4－methaxy cinnamate)
对氨基苯甲酸乙酯(Ethyl PABA)	乙基肉桂酸－3,4－二异丙酯(Dissopropyl ethyl cinnamate)
对氨基苯甲酸甘油酯(Glyceryl PABA)	2,4－二羟基二苯酮(Benzo phenone－1)
二甲基对氨基苯甲酸戊酯(Amyl dimethyl PABA)	2,2′,4,4′－四羟基二苯酮(Benzo phenone－2)
二甲基对氨基苯甲酸辛酯(Octyl dimethyl PABA)	2－羟基－4－甲氧基二苯酮(Benzo phenone－3)
水杨酸辛酯(Octyl salicylate)	2－羟基－4－甲氧基二苯酮－5－磺酸(Benzo phenone－4)
水杨酸乙二醇酯(Glycol salicylate)	2－羟基－4－甲氧基二苯酮－5－磺酸钠(Benzo phenone－5)
水杨酸二丙二醇酯(Diproylene glycol salicylate)	双(2－羟基－4－甲氧基苯基)－甲酮(Benzo phenone－6)
水杨酸苯酯(Phenyl salicylate)	2,2′－二羟基－4,4′－二甲氧基－5,5′－二磺基二苯酮 (Benzo phenone－9)
水杨酸高蓋酯(Homosalate)	磷氨基苯甲酸甲酯(Methyl anthranilate)
水杨酸肉豆蔻酯(Myristyl salicylate)	2－(2－羟基－5甲氧基苯基)－苯并三唑 [2－(2－Hydroxy－5－methylphenyl) benzotriazole]
水杨酸甲酯(Methyl salicylate)	咪唑丙烯酸(Urocanic acid)
甲氧基肉桂酸异丙酯(Isopropyl methoxy cinnamate)	咪唑丙烯酸乙酯(Ethyl urocanate)
甲基肉桂酸2,5－二异丙酯 (2,5－Diisopropyl methyl cinnamate)	
甲氧基肉桂酸辛酯(Octyl methoxy cinnamate)	
对甲氧基肉桂酸钠(Sodium *p*－methoxy cinnamate)	

(四) 我国有关防晒剂的法规和使用情况

我国把防晒化妆品列为特殊用途化妆品。在《化妆品卫生标准》GB7916—87[61]中，列出36种化妆品组分中限用紫外线吸收剂、最大允许浓度、限用范围及必要条件、标签上必要的说明。GB7916—87中化妆品组分限用紫外线吸收剂的清单与EEC的1983年允许使用紫外线吸收剂相近。近年来，EEC已删除很多紫外线吸收剂，我国GB7916—87中所列序号紫外线吸收剂已在EEC范围禁止使用：4,6,8,9,10,12,16,18,19,21,25,30,34等。这些问题值得引起我们关注。

防晒制品在我国开始流行，国产的防晒剂只有几种：如邻氨基苯甲酸蓋酯、2－羟基－4－甲氧二苯酮和2－羟基－4－甲氧基二苯酮－5－磺酸等。

其他国家，如澳大利亚[48]和南非[49]有关防晒剂的法规和使用情况可参看有关文献

第四节　常用防晒剂各论

一、符号和定义的说明

在讨论各种常用防晒剂时，为了便于查找，将按其CTFA名称(英文)字母的顺序排列，列出下述各项有关资料。现对下文所用的符号和定义作简要的说明。

1. 名称和识别符号

标题名称使用CTFA名，别名包括通用名、化学名或国际纯粹化学和应用化学联合会(IUPAC)名。本项还包括相对分子质量、实验式、化学文摘登录号(CAS#)、欧洲现有商品化学物质清单序号(EINECS#)、我国GB7916—87中化妆品组分中限用紫外线吸收剂序号和分子结构式对于化学紫外线吸收剂，使用圆形标记表示出主要类别(UVB或UVA)。缩写"NA"表示缺乏有关的资料或可适用的数据。

2. 物理性质

本项包括外观(颜色或气味)，相对密度(25°C)，折光指数(25°C)闪点(FP，闭杯闪点测定法)，FP值＞100°C表示固体和高沸点防晒剂。如果是固体，则列出熔点MP值(°C)。

3. 化学性质

本项包括酸值(AV)，皂化值(SV);纯度指质量分数(%)[用气液色谱测定(GLC)]，如果含有溶剂，表示含溶剂的质量分数(%);在一些常见溶剂中的溶解度指质量分数(%)，溶解性试验的防晒剂浓度质量分数为5%。各种溶剂包括水(W)、丙二醇(PG)、白矿油(MO)、异丙醇(IPA)、乙醇(EA)、肉豆蔻酸异丙酯(IPM)、甘油(G)、丙酮(ACET)和乙酸乙酯(EtAc)等。

4. UV性质

本项包括在指定溶剂中最大吸收波长值λ_{max}，一般用乙醇(EA)或白矿油(MO)作溶剂，ε_{max}为摩尔消光系数或称摩尔吸收系数，一般是指在λ_{max}波长下，1摩尔浓度在1cm厚时的吸收特性，一般以15000～20000为最合适;K－值是防晒制品工业用作比较化学防晒剂效率的数值，K－值是浓度为1g/L在1cm厚时最大吸收值。ε_{max}和K－值与光的波长、溶剂的性质、浓度和温度有关。紫外吸收图谱是利用UV－VIS分光光度计测定，横坐标表示波长(WL)，纵坐标表示吸光度(A，或用ORD表示)，紫外吸收谱的峰值波长(WL)和吸光度(ORD)在图上标上。

5. 法规情况和毒性试验

法规情况包括美国、欧共体(EC)，欧洲香精、化妆品和洗涤用品协会联络委员会(COLIPA)，日本和我国GB7916—87规定(包括序号、最高允许使用浓度、限用范围和必要条件、标签上必要说明等)。每种防晒剂均列出经口毒性LD_{50}，如LD_{50}值大于5g记作LD_{50}＞5g/kg。毒性试验项下列出已进行过的毒性试验项目。

6. 稳定性和贮存

7. 应用

一些较常用的防晒剂的应用介绍。列出一些厂家产品的规格指标，以供应用时参考。一些应用或市售较少的防晒剂不作应用介绍。

8. 市售商品和生产厂家

二、常用防晒剂各论[39,50~64]

1. 2,4－二羟基二苯酮(Benzophenone－1)

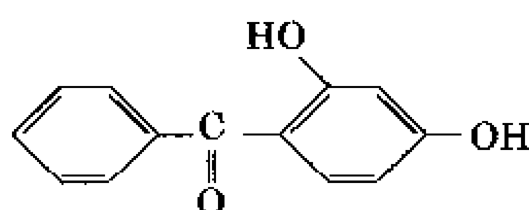
名称和识别符号

别名: 2,4－Hydroxybenzophenone;Benzoresorcinol

CAS#:131－56－6　　EINECS#: 205－029－4

分子式: $C_{13}H_{10}O_3$　　M_r: 214

结构式:





物理性质　白色至淡黄色粉末，实际上无气味。相对密度1.2743，闪点>100°C，熔点144～146°C

化学性质　市售商品纯度>98%，不含溶剂。不溶于水、甘油和白矿油(w<0.01%)。溶于乙醇(约w=41%)、丙二醇(约w=15%)、IPM(约w=5%)、异丙醇、16～18醇辛酸酯(约w=2%)和辛酸/癸酸三甘油酯(约w=5%)。

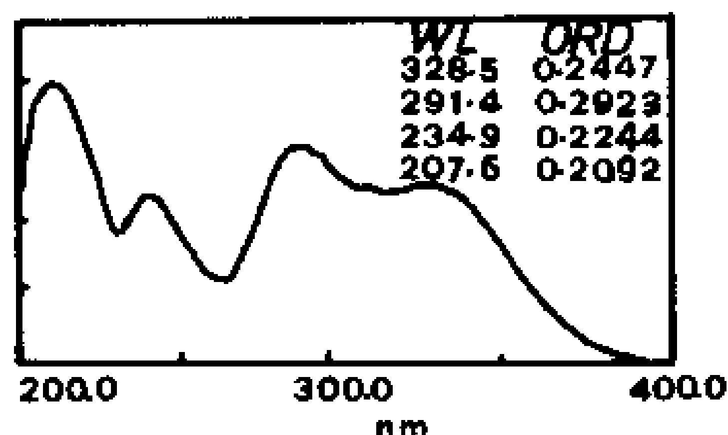


图 1 10 2 UV谱图　溶剂: w=70%
(c: 5.10mg/L)

UV性质

	(EA)
λ_{max}	291/328nm
ε:	12265/10265
c	5.1mg/L
K－值(CH_3OH)	63.0

法规情况和毒性试验

美国: 未批准使用　　日本: 已批准(w=0.2,1,3%)

EC#: NA　　COLIPA#: NA

GB7916—87#: NA

经口毒性LD_{50}>5g/kg

毒性试验: 皮肤刺激试验，眼睛刺激试验。

稳定性和贮存　有很好的稳定性。贮存在凉爽和干燥处。

应用　只有日本正式批准使用。其他国家和地区较少使用。

市售商品和生产厂家　Uvasorb 20H/G (3V－Sigma), Uvinul 400(BASF), Syntase 100(Rhône－Poulenc)。

2. 2,2′,4,4′－四羟基二苯酮(Benzophenone－2)

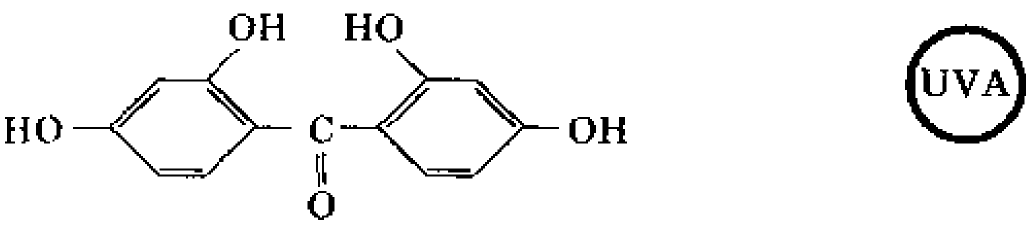
名称和识别符号

别名：2,2′,4,4′－Tetrahydroxybenzophenone; Bis(2,4－dihydroxy phenyl) methanone

CAS#：131－55－5　　EINECS#：205－028－9

分子式：$C_{13}H_{10}O_5$　　M_r：246

结构式：



物理性质　淡黄色至黄棕色粉末，无气味。相对密度：1.2162，闪点＞100°C，熔点195＋2°C。

化学性质　市售商品纯度＞98%，不含溶剂。它在室温下的溶解度如表1－10－11：

表 1-10-11

溶　剂	溶解度w/%	溶　剂	溶解度w/%
水	＜1	苯甲酸十六～十八醇酯	约5.0
橄榄油	约2.0	硬脂酸异硬脂醇酯	约5.0
花生油	约2.0	硬脂酸异丙酯	约6.0
白矿油	不溶	IPP	约6.0
异辛酸异十六～十八醇酯	约3.0	IPM	约8.0
新戊酸异硬脂酯	约4.0	辛酸/癸酸三甘油酯	约8.0
油酸辛酯	约4.0	甘油	约11.0
PEG－7椰子油酸甘油酯	约13.0	柠檬酸乙酰基三乙酯	约26.0

UV性质

	(EA)
λ_{max}:	287/349nm
ε:	9400/13700
c:	5.09mg/L
K－值:	58.0

法规情况和毒性试验

美国：未批准使用　　日本：已批准使用

EC#：NA　　COLIPA#：NA

GB7916－87#：NA

经口毒性LD_{50}＞1.22g/kg

毒性试验：皮肤刺激试验，眼睛刺激试验。

稳定性和贮存　有很好的稳定性。贮存于凉爽和干燥处。

应用　特别适用作UV－A过滤剂，防止产

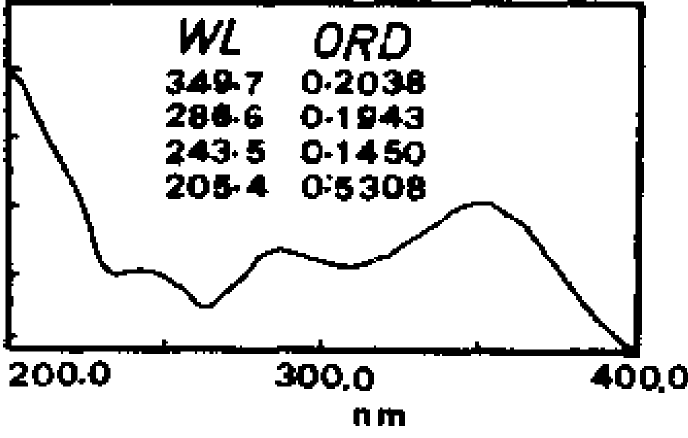


图 1－10－3　UV谱图　溶剂：w=70%
(c: 5.09mg/L)

物受UV辐射引起的着色剂退色，也常用于防止香精氧化，增加香精的稳定性。在碱性范围内，它本身易氧化变成棕色。

市售商品和生产厂家　Uvinul D　50 (BASF)。

3. 2-羟基-4-甲氧基二苯酮(Benzo phenone-3)

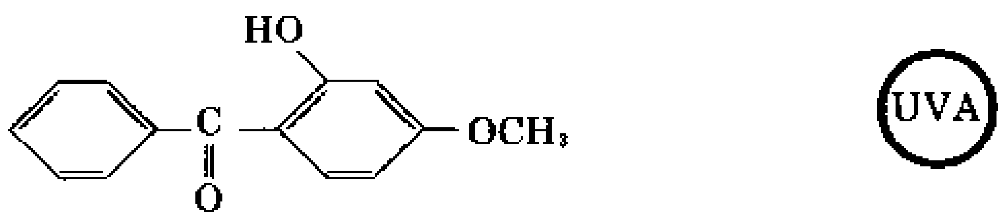
名称和识别符号

别名: Oxybenzone;2-Hydroxy-4-methoxy　benzophenone;(2-Hydroxy-4-methoxy phenyl)phenlmethanone

CAS#: 131-57-1　　EINECS#: 205-031-5

分子式: $C_{14}H_{12}O_3$　　M_r: 228

结构式:



物理性质　淡黄色细结晶粉末，略有芳香气味至无气味。相对密度1.339，闪点>100°C，熔点62~64°C。

化学性质　市售商品纯度>98%，不含溶剂。其溶解度如表1-10-12。

表 1-10-12

溶　剂	溶解度w/%	溶　剂	溶解度w/%
水	不溶	橄榄油	约8
水/乙醇(w=10%~50%)	不溶	IPM	约10
水/异丙醇(w=10%~50%)	不溶	辛酸/癸酸三甘酯	约10
乙醇	约6	油酸癸酯	约9
异丙醇	约10	16~18醇辛酸酯	约7
丙二醇	约1	丙酮	>5
白矿油	约2	乙酸乙酯	>5

UV性质

	(EA)	(MO)
λ_{max}:	288/325nm	288/329nm
ε:	14000/9400	17700/7800
c:	4.76mg/L	4.00mg/L

K-值41

法规情况和毒性试验

美国: Ⅰ类(w=2%~6%)　　日本: 已批准(w_{max}=5%)

EC#: 1.4,w≤10%，标签说明含此物　　COLIPA#: S38

GB7916—87#: 32，w≤10%标签说明含此物

经口毒性LD_{50}>5g/kg

毒性试验：皮肤刺激试验，光毒性，眼睛刺激性，亚慢性毒性，诱变性试验，光致敏试验。

稳定性和贮存　稳定性好。完全紧密封装容器内可保存1年以上，避免接近火源。

应用　UVA和UVB广谱防晒剂，可用于日霜和唇膏等。与极性油类配伍良好，如IPM、十六～十八醇辛酸酯、油酸癸酯、12～15醇苯甲酸酯、柠檬酸三乙酯和PEG－7椰子油酸甘油酯等。与非极性油配伍性差，制品长期贮存后，过饱和状态可能会析出结晶。

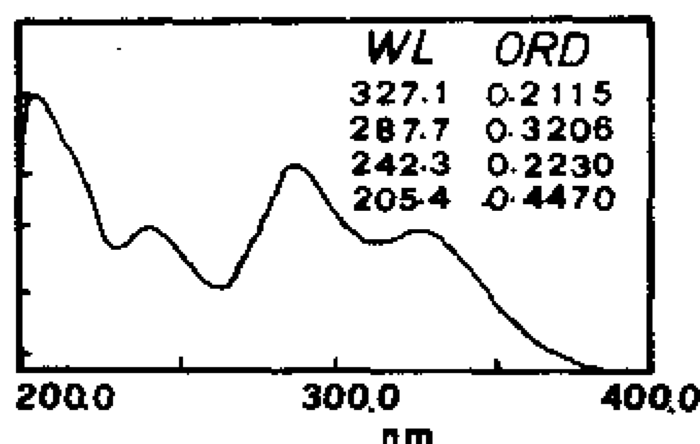


图 1－10－4　UV谱图　溶剂：EA
(c: 5.12mg/L)

市售商品和生产厂家　Uvasorb MET/C (3V－Sigma), Marsorb24(Aceto Corp), Spectro－sorb UV9 (American Cyanamid, Tri－k), Uvinul M－40 (BASF), Neo Heliopan BB(Haarmann & Reimer), Escalol567(ISP Van Dyk), Katoscreen B－3(Kato worldwide), Syntase62(Rhône－Poulenc) Eusolex 4360 (Rona/EMIndustries E Merck);
B－2防晒剂(上海市轻工业研究所)。

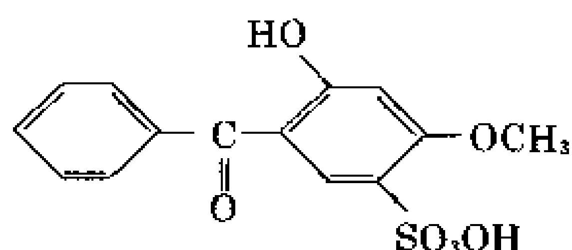
4. 2－羟基－4－甲氧基苯二酮－5－磺酸(Benzophenone－4)

名称和识别符号

别名：Sulisobenzone; 2－Hydroxy－4－methoxy benzophenone－5－sulfonic acid;Benzene sulfonic acid; 5－benzoyl－4－hydroxy－2methoxy

CAS#: 4065－45－6　　EINECS#223－772－2

分子式：$C_{14}H_{12}O_6S$　　M_r：308





物理性质　白色至淡黄色粉末，无气味。闪点>100°C。

化学性质　市售产品纯度>98%，不含溶剂。溶于水(约w=34%)、乙醇(约w=2%)、丙二醇(约w=15%)、异丙醇和甘油，不溶于IPM和白矿油。

UV性质

	(EA)
λ_{max}:	286/324nm
ε:	13400/8400
c:	6.1mg/L
K－值:	44

法规情况和毒性试验

美国：I 类($w=5\%\sim10\%$)　　日本：已批准($w=1\%$)

EC#：2.17，$w\leq5\%$，以酸式表示浓度　　COLIPA#：S40

GB7916—87#：33，$w=5\%$酸

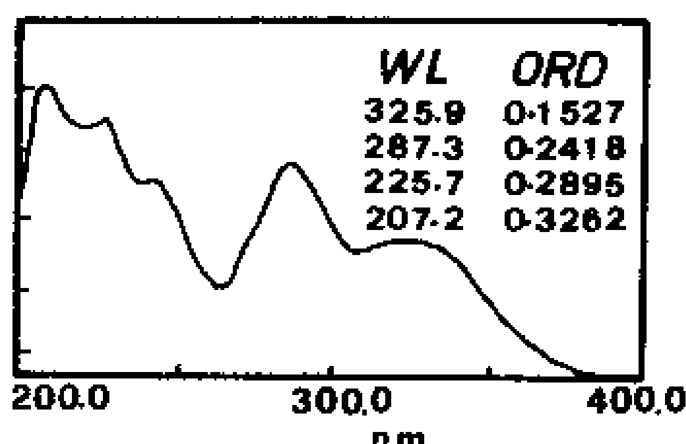


图 1-10-5　UV谱图　溶剂：EA
(c：5.17mg/L)

经口毒性 $LD_{50}>5g/kg$

毒性试验：皮肤刺激试验，光毒性，眼睛刺激试验。

稳定性和贮存　性能稳定。贮存在凉爽和干燥地方。避免接近火源。

应用　使用时必需用中和剂中和(如氢氧化钠和三乙醇胺)。中和剂对UV特性有影响。中和剂用量一般为NaOH约13.0g/100g防晒剂，TEA约50g/100g防晒剂。中和后pH值5.6～6。主要用于水溶性配方。

市售商品生产厂家　Uvasorbs5 (3V-Sigma),Uvinul MS-40(BASF),Syntase-230(Rhône-Poulenc);B-3防晒剂(上海轻工业研究所)。

5. 2,2′-二羟基-4,4′-二甲氧基苯二酮(Benzophenone-6)

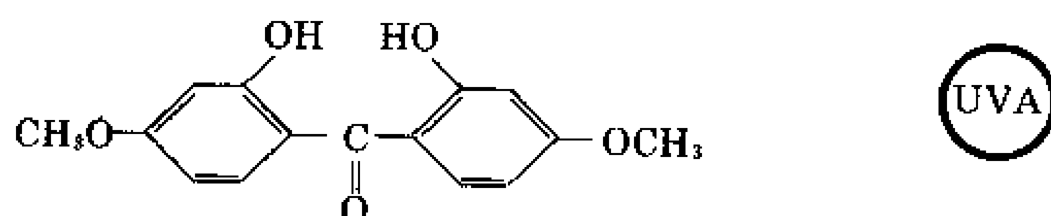
名称和识别符号

别名：2,2′-Dihydroxy-4,4′-dimethoxybenzophenone;Bis(2-hydroxy-4-methoxy phenyl)methanone

CAS#：131-54-4　　EINECS#：205-027-3

分子式：$C_{15}H_{14}O_5$　　M_r：274

结构式：



物理性质　淡黄色粉末，无气味。相对密度1.3448，闪点>100°C，熔点130+2°C。

化学性质　市售商品纯度>98%，不含溶剂。不溶于水，乙醇(约$w=1\%$)，丙二醇(约$w=1\%$)，IPM(约$w=1\%$)，白矿油($w<1.0\%$)，十六～十八醇辛酸酯(约$w=1\%$)和辛酸/癸酸三甘油酯(约$w=2\%$)。

UV性质

	(EA)
λ_{max}:	284/340nm
ε:	12950/13500
c:	5.0mg/L
K-值:	49

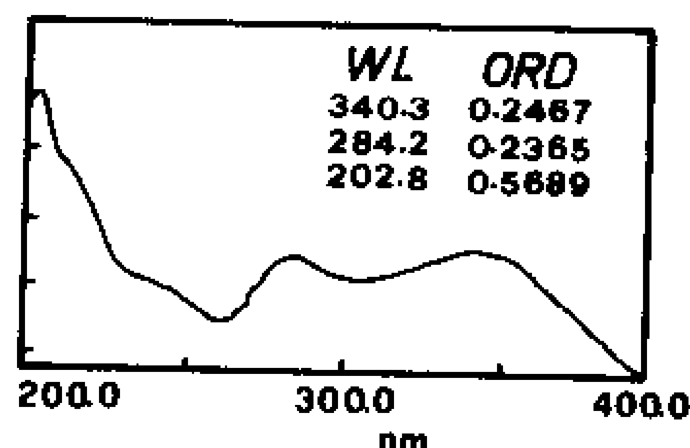


图 1-10-6　UV谱图　溶剂：$w=70\%$
(c：5.0mg/L)

法规情况和毒性试验

美国：未批准使用　　日本：已批准

EC#: NA　　　　　　COLIPA#: NA

经口毒性LD_{50}>5g/kg

毒性试验: 皮肤刺激试验，眼睛刺激试验。

稳定性和贮存　稳定性很好。贮存在凉爽和干燥处。

应用　只有日本批准使用，其他国家和地区较少应用。

市售商品和生产厂家　Uvinul D−49(BASF)。

6. 2,2′−二羟基−4−甲氧基苯二酮(Benzophenone−8)

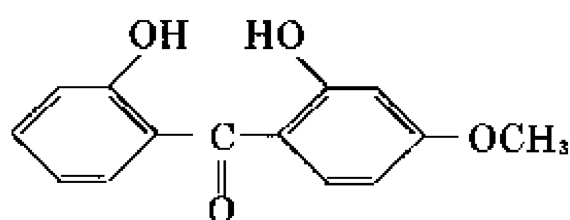
名称和识别符号

别名: Dicxybenzone;2,2′-Dihydroxy−4−methoxy−benzophenone

CAS#: 131−53−3　　　　　　EINECS#: 205−026−8

分子式: $C_{14}H_{12}O_4$　　　　　　M_r: 244

结构式:





物理性质　黄色粉末，略有芳香至无气味。相对密度: 1.382，闪点>100°C，熔点: >68.0°C。

化学性质　市售商品纯度>97%，不含溶剂。不溶于水和白矿油(w=1.0%)，溶于丙二醇、乙醇、异丙醇和IPM。

UV性质

	(EA)	(MO)
λ_{max}:	284/327nm	296/352nm
ε:	13270/10440	11.400/7600
c:	3.49mg/L	7.00mg/L
K 值:	38.1	

法规情况和毒性试验

美国: I类(w=3%)　　　　日本: NA

EC#: NA　　　　GB7916—87#: NA

经口毒性LD_{50}>5g/kg

毒性试验: 皮肤刺激试验，光毒性试验，眼睛刺激试验。

稳定性和贮存　性能稳定。按一般化学品贮存。

应用　美国批准使用的三种苯二酮之一，其他国家较少使用。

市售商品和生产厂家　Spectra−Sorb UV 24(American Cyanamid)。

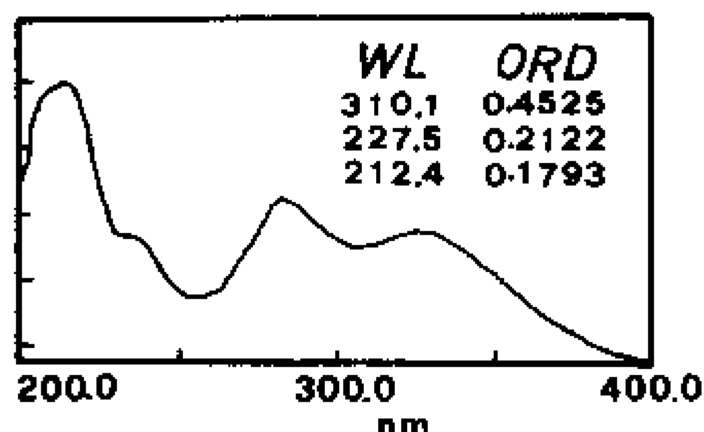


图 1−10−7　UV图谱　溶剂: EA (c: 5.10mg/L)

7. 4－叔丁基－4′－甲氧基二苯甲酰甲烷(Butyl Methoxy－dibenzoylmethane)

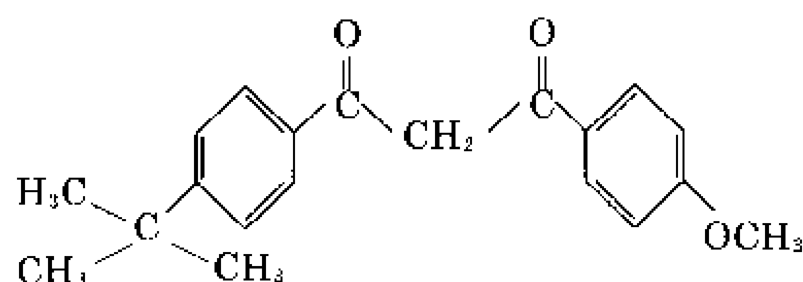
名称和识别符号

别名：Avobenzone;4－*tert*－Butyl－4′－methoxydibenzoyl methane;1－(4－*tert*－Butylphenyl)－3－(4－methoxy phenyl)propane－1,3－dione

CAS#：70356－09－1　　　　EINECS#：274－581－6

分子式：$C_{20}H_{22}O_3$　　　　M_r：310.4

结构式：



UVA

物理性质　淡棕色结晶粉末。略带芳香气味。闪点＞100°C，熔点83°C＋2°C。

化学性质　市售产品纯度97.5%，不带溶剂。它在各种溶剂的溶解度如表1－10－13所示：

表 1-10-13

溶　剂	溶解度(20°C)约w/%	溶　剂	溶解度(20°C)约w/%
新戊酸异硬脂酯	25	白矿油/羊毛醇	6
C_{12-15}醇苯甲酸酯	16	IPM	6
二辛酸/癸酸丙二醇酯	16	PEG－2硬脂酸酯	5
辛酸/癸酸三甘油酯	16	辛基月桂醇	4
甲氧基肉桂酸辛酯	16	硬脂酸单甘酯	3
己二酸二异丙酯	15	乙醇(w=96%)	2
月桂酸己酯	14	异丙醇(无水)	2
PEG－7椰子油酸甘油酯	14	油醇	2
蓖麻油	10	甜杏仁油	2
可可辛酸/癸酸酯	10	白矿油	1
异辛酸十六～十八醇酯	10	丙二醇	0.2
油酸辛酯	10	环状硅油	0.2
(50/50)轻质白矿油/IPM	8	甘油	0.1
(60/40)轻质白矿油/IPM	7	水	不溶

UV性质

	(EA)
λ_{max}:	358nm
ε:	34720/10600
c:	5.14mg/L

法规情况和毒性试验

美国: 作为新药申请(NDA)已被批准　　　日本: 已批准使用

EC#: 2.31($w \leqslant 5\%$)　　　COLIPA#: S66

GB7916—87#: 26($w=5\%$)

经口毒性$LD_{50}>5g/kg$

毒性试验: 皮肤刺激试验, 光毒性试验, 眼睛刺激试验, 致突变性试验, 致畸变性试验, 亚急性毒性。

稳定性和贮存　性能稳定。在金属离子存在时会引起变色。密封容器贮存, 置放于凉爽、干燥和暗处, 避免使用铁罐。

应用　广谱的UV防晒剂, 可于防晒制品, 建议用量质量分数为1.0%~3.0%;非海滨使用的日常化妆品(如膏霜、乳液等护肤品)亦可使用, 建议用量质量分数为0.5%~1.0%。与甲氧基肉桂酸辛酯复配(50/50)可降低和抑制光毒性皮肤反应。它也可用作化妆品制剂和香水的光稳定剂, 防止退色和油脂氧化。一般与抗氧化剂和螯合剂配合使用, 使能起催化氧化的金属离子失活。它与甲醛或甲醛供体不配伍。与对羟基苯甲酸及酯类(Paba)配用时, 显亮黄色。

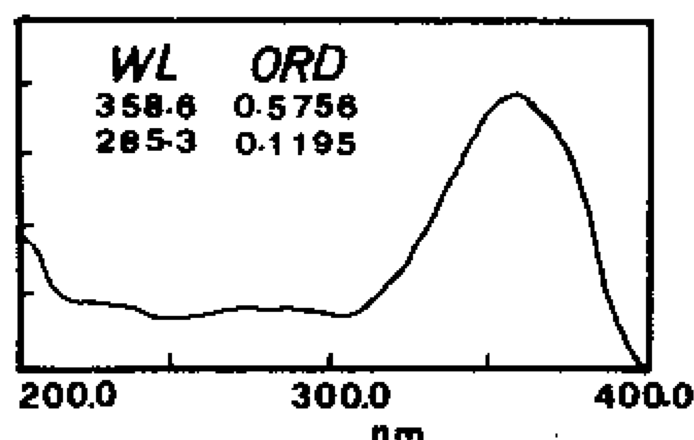


图 1-10-8　UV谱图　溶剂: $w=70\%$
(c: 5.16mg/L)

市售商品和生产厂家　Par801 1789(Givaudan-Raure,Bernel)。

8. 对甲氧基肉桂酸二乙醇胺盐(DEA Methoxycinnamate)

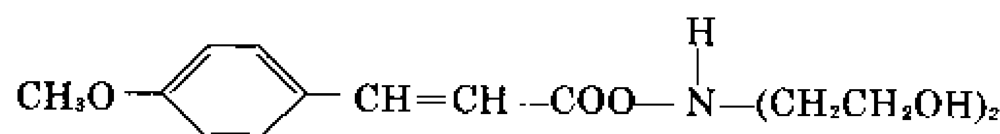
名称和识别符号

别名: Diethanolamine salt of p-methoxy hydrocinnamate;2-Propenoic acid, 3-(4-methoxy phenyl),compound with 2,2′-iminobis[ethanol]

CAS#: 56265-46-4

分子式: $C_{14}H_{21}NO_5$　　　M_r: 283

结构式:





物理性质　浅米色微结晶粉末, 略有气味。闪点>100°C, 熔点>87.5°C。

化学性质　市售产品纯度为98.0%, 不含溶剂, 溶于水, 丙二醇、IPM、异丙醇、乙醇和甘油, 不溶于白矿油。

UV性质

	(EA)
λ_{max}:	290nm
ε:	24900
K-值:	88

法规情况和毒性试验

美国: I类(w=8%～10%)　　日本: NA

EC#: NA　　COLIPA#: S24

GB7916—87#: 14(w=3%酸)

经口毒性LD_{50}: 0.5g/kg

毒性试验: NA。

稳定性和贮存　稳定性很好。密封防潮贮存。

应用　广谱UV防晒剂，用于水或水/醇体系的配方，耐水性较差。

市售商品和生产厂家　Nipasorb D(Nipa)。

图 1-10-9　UV谱图　溶剂: EA
(c: 5.34mg/L)

9. 对双羟丙氨基苯甲酸乙酯(Ethyl Dihydroxypropyl PABA)

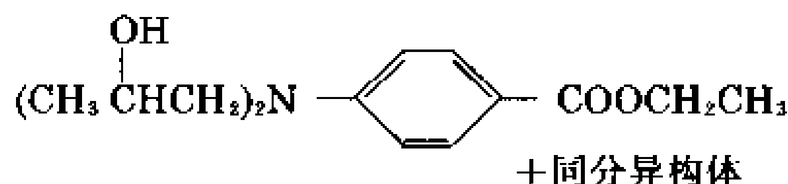
名称和识别符号

别名: Ethyl dihydropropyl-*p*-aminobenzoate;Ethyl-4-*bis*(2-hydropropyl)-aminobenozate;Benzoic acid,4-[*bis*(-2-hydroxyl propyl)amino]-ethyl ester

CAS#: 58882-17-0　　EINECS#: 261-482-8

分子式: $C_{15}H_{23}NO_4$(实验式)　　M_r: 273(平均)

结构式:





物理性质　淡黄色凝胶，久置结晶析出，气味低，实际无气味。相对密度1.100，闪点>100°C。

化学性质　市售产品纯度100%(活性物)，不含溶剂。酸值≤1.0，皂化值195～215。不溶于水、白矿油和甘油，溶于乙醇、丙二醇、IPM和异丙醇。

UV性质

	(EA)
λ_{max}:	312nm
ε:	27000
c:	4.49mg/L
K-值:	105

法规情况和毒性试验

美国: I类(w=1%～5%)　　日本: NA

EC#: 2.1(w≤5%)　　COLIPA#: S2

GB7916—87#: 1(w≤5%)

经口毒性LD_{50}: 13.3ml/kg

毒性试验: 皮肤刺激性试验，光毒性试验，眼睛刺激性试验，接触致敏试验，面部刺痛试验。

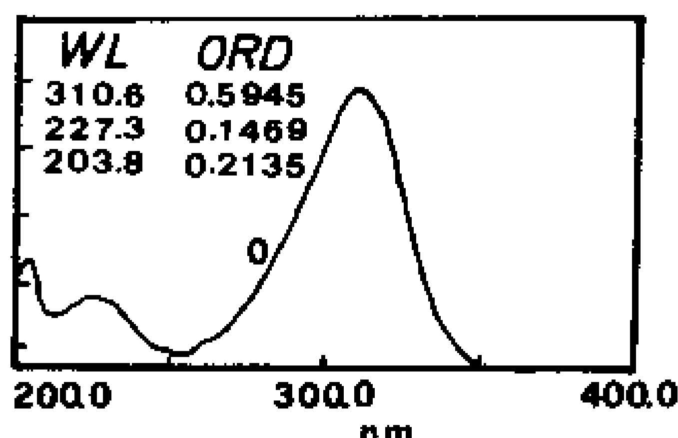


图 1－10－10 UV谱图 溶剂：EA
(c：5.01mg/L)

稳定性和贮存 稳定性：至少2年。在户内室温存放。

市售商品和生产厂家 Amerscreen P (Amerchol)。

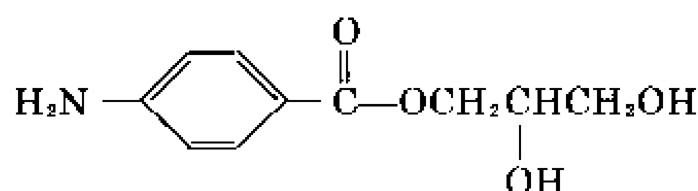
10．对氨基苯甲酸单甘油酯(Glyceryl PABA)

名称和识别符号

别名：Glyceryl－p－aminobenzoate;glycerol－1－(4－aminobenzoate);1－(4－aminobenzoate)－1,2,3－propanetriol

CAS#：136－44－7 EINECS#：205－244－3

分子式：$C_{10}H_{13}O_4N$ M_r：211(平均)





物理性质 奶白色粉末，无气味。闪点＞100°C，熔点110＋2°C

化学性质 市售产品纯度为75％。酸值≤2.0，皂化值270～285。不溶于水和白矿油，溶于丙二醇、乙醇、甘油和异丙醇。

UV性质

	(EA)
λ_{max}:	297nm
ε:	18700
c:	5.67mg/L
K－值:	137

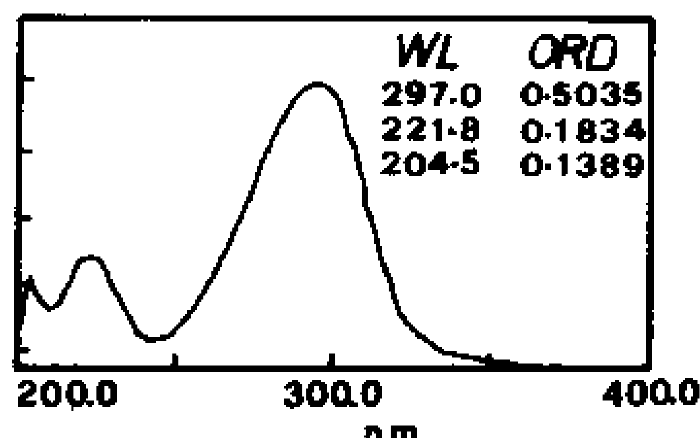


图 1－10－11 UV谱图 溶剂：EA
(c：5.67mg/L)

法规情况和毒性试验

美国：I类(w＝2％～3％) 日本：已批准使用

EC#：2.4(w≤5％)，限度:不含对氨基苯甲酸乙酯

GB7916—87#：24，不含对氨基苯甲酸乙酯 COLIPA#：S6

经口毒性LD_{50}＞5g/kg

毒性试验：皮肤刺激试验，眼睛刺激试验，豚鼠致敏试验。

稳定性和贮存 性能稳定。贮存无特殊要求。

市售商品和生产厂家 Escalol 106(Van Dyk)

11．水杨酸高盖酯(Homosalate)

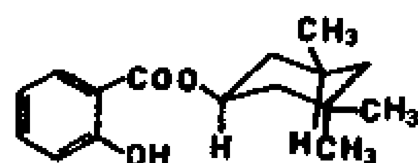
名称和识别符号

别名：Homomenthy salicylate;Benzoic acid, 2－hydoxy－3,3,5－trimethyl cyclohexyl ester;3,3,5－Trimethyl cyclohexyl salicylate

CAS#: 118－56－9　　EINECS#: 204－260－8

分子式: $C_{16}H_{22}O_3$　　M_r: 262

结构式:



UVB

物理性质　透明液体，略带芳香气味。相对密度1.049～1.052，折光指数1.516～1.519，闪点>100°C。

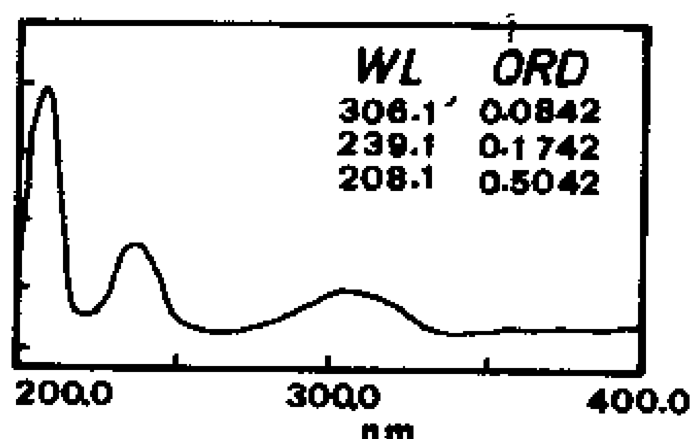


图 1－10－12　UV谱图　溶剂: EA
(c: 5.40mg/L)

化学性质　市售商品纯度为99%(异构体混合物)，不含溶剂。不溶于水、丙二醇和甘油，溶于白矿油、乙醇和丙二醇。

UV性质

	(EA)	(MO)
λ_{max}:	306nm	308nm
ε:	4300	4500
c:	7.59mg/L	8.23mg/L

法规情况和毒性试验

美国: Ⅰ类(w=4%～15%)　　日本: 已批准使用

ECr#: 1.3(w≤10%)　　COLIPA#: S12

GB7916—87#: 11(w≤10%)

经口毒性LD_{50}: NA

毒性试验: NA。

稳定性和贮存　性能稳定。在密封容器中贮存在凉爽处。

市售商品和生产厂家　HMS(Aceto corp),Rona/EM Industries, EMerck, Witco/Hamko Chemical Division。

12. 异丙基二苯甲酰甲烷(Isopropyl Dibenzoyl Methane)

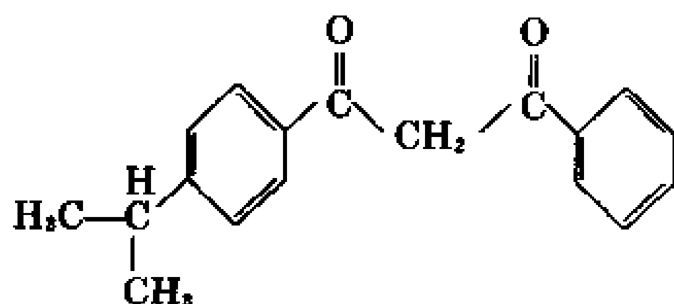
名称和识别符号

别名: 1－p－Cumenyl－3－phenylpropane－1,3－dione;1－(4′－Isopropyl phenyl)－3－Phenyl Propane－1,3－dione

CAS#: 63250－25－9　　EINECS#: 264－043－9

分子式: $C_{18}H_{18}O_2$　　M_r: 266

结构式:



UVA

物理性质　黄色结晶性粉末，略有特征气味。熔点44～47°C

化学性质　市售商品纯度>99%，不含溶剂。不溶于水，溶于白矿油、乙醇、IPM和异丙醇。

UV性质

	(EA)	UV谱图: NA
λ_{max}:	345nm	
ε:	28200	
c:	5.0mg/L	

法规情况和毒性试验

美国: 未批准使用　　　日本: NA

EC#: 2.28($w \leq 5\%$)　　COLIPA#: S64

GB7916—87#: 29($w \leq 2\%$酸)

经口毒性LD_{50}>5g/kg

毒性试验: 皮肤刺激性试验，光毒性试验，眼睛刺激性试验，致敏试验，光致敏试验，亚慢性毒性试验。

稳定性和贮存　性能稳定。在室温下至少保存2年。

市售商品和生产厂家　Eusolex 8020(EMerck)。

13. 水杨酸异丙基苄酯(Isopropylbenzylsalicylate)

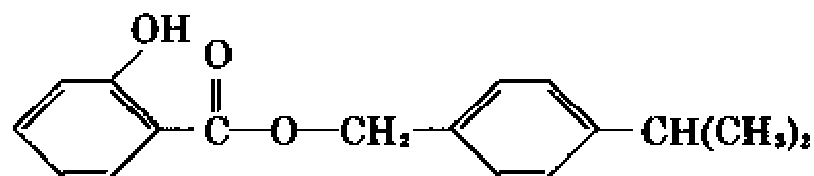
名称和识别符号

别名: 4－Isopropylbenzylsalicylate

CAS#: 94134－93－7　　　　　　EINECS#: 3028647

分子式: $C_{17}H_{18}O_3$　　M_r: 270

结构式:





物理性质　它在低于30°C下为无色结晶，高于30°C时为透明液体(过冷性质)，略有特征气味。相对密度(35°C)1.099±0.05，折光指数(40°C)1.5510±0.001。(45°C)1.550±0.001，闪点186°C，熔点39°C±1°C。

化学性质　市售产品纯度>95%，酸值<0.35，羟值200±5(理论值为207)，皂化值200±5，碘值<10，不含游离酸和醇类，不含砷、铅、铬、镉和铜，含量均小于0.01mg/kg。不溶于水、溶于矿物油和植物油。

UV性质

法规情况和毒性试验

美国: 未批准使用　　　日本: NA

EC#: 2.29($w \leq 4\%$)　　COLIPA#: S16

GB7916—87#: 20($w \leq 4\%$)

经口毒性LD_{50}>4830mg/kg

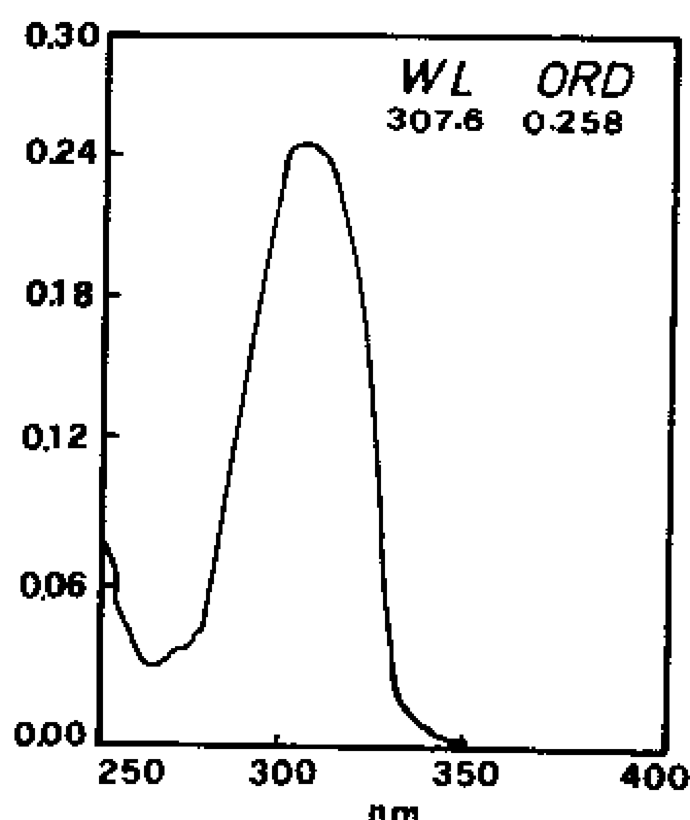


图 1-10 13 UV谱图 溶剂: Isoottano(c:1 : 100000)

毒性试验：腹膜内急性毒性试验（鼠：2975mg/kg），皮肤毒性试验，眼睛刺激性试验，吸入毒性试验，慢性毒性试验，致突变性试验。

稳定性和贮存 性能稳定。用防潮密封容器，贮存于凉爽和干燥处。

应用 用于晒黑类防晒制品。

市售商品和生产厂家 IPBS(Vevy Europe)。Megasol Complex(Vevy Europe，水杨酸异丙基苄酯，柳树皮提取液和墨斗鱼提取物的复合物，UVA和UVB广谱吸收剂，λ_{max}316.5nm)。

14. 邻氨基苯甲酸薄荷酯(Menthyl Anthranilate)

名称和识别符号

别名：Menthyl－o－aminobenzoate; Cyclohexanol,5－methyl－2－(1－methylethyl)－2－aminobenzoate

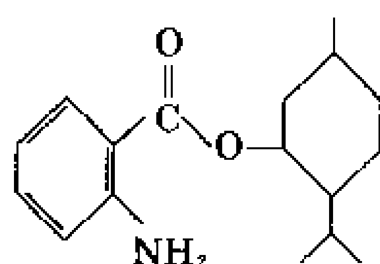
CAS#：134－09－8

EINECS#：205－129－8

分子式：$C_{17}H_{25}NO_2$

M_r：275

结构式：





物理性质 淡至深黄色粘液，略带甜芳香气味。相对密度：1.020～1.060，折光指数1.532～1.552，旋光度[α(20/D)，无水乙醇]－2～＋2，闪点>100°C。

化学性质 市售商品纯度≥98.0％，不含溶剂。不溶于水、水/乙醇(50/50)、水/丙醇(50/50)和甘油，溶于白矿油、异丙醇、丙醇、乙醇、橄榄油，IPM和辛酸/癸酸三甘油酯。酸值(mgKOH/g)≤1，皂化值180～210。

UV性质

	(EA)	(MO)
λ_{max}:	336nm	334nm
ε:	5600	6000
c:	4.75mg/L	8.57mg/L

法规情况和毒性试验

美国：Ⅰ类(w=3.5％～5％)　　日本：NA

EC#：NA　　COLIPA#：NA

GB7916—87#: NA

经口毒性LD_{50}>5g/kg

毒性试验: 皮肤刺激性试验，光毒性试验，眼睛刺激性试验。

稳定性和贮存　性能稳定。贮存在凉爽和干燥处，避免与金属接触。

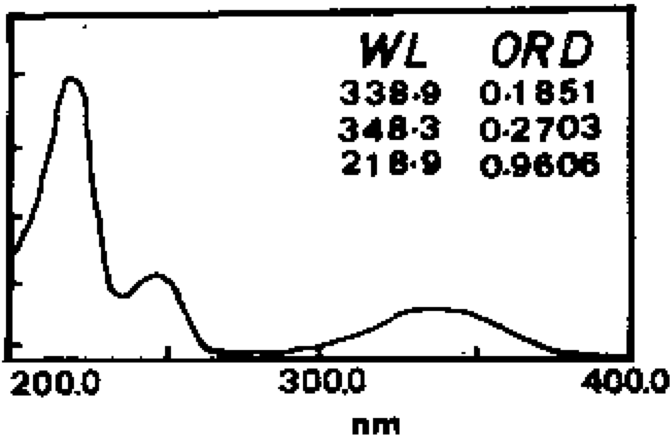


图 1-10-14　UV谱图　溶剂: EA
(c: 5.89mg/L)

应用[13]　邻氨基苯甲酸薹酯是90年代重新引人注意的一种UVA吸收剂。它是美国已批准使用的唯一的液态UVA吸收剂。它溶于一般化妆品油类，易被乳化，在配方中不会结晶析出。由于它是邻位取代，通过分子内部氢键的形成，使其具有很好的内部稳定作用，使用不同的溶剂，不会引起λ_{max}的位移。早期产品带有气味，现在可得到无气味的产品。添加于含对甲氧基肉桂酸辛酯的配方中，可增加产品SPF值，提供对UVA的防护，不会引起结晶析出。它还可用作配方中2-羟基-4-甲氧基二苯酮的加溶剂。

市售商品和生产厂家　Neo Heliopan MA (H & R), Trivent MA(Trivent);防晒剂1号(上海市轻工研究所)。

15. 4-甲基亚苄基樟脑(4-Methylbenzylidene camphor)

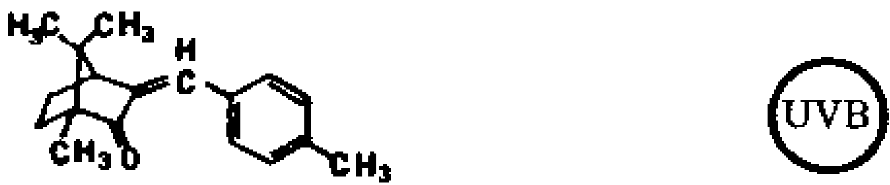
名称和识别符号

别名: 3-(4′-Methylbenzylidene)bornan-2-one;1,7,7-Trimethyl-3-(P-methyl phenyl methylene)-bicyclo[2.2.1]-heptane-2-one

CAS#: 38102-62-4

分子式: $C_{18}H_{22}O$　　　　M_r: 254.4

结构式:



物理性质　白色粉末，略有特征气味。闪点>100°C，熔点66~68°C。

化学性质　市售商品纯度>99%，不含溶剂。在各种溶剂的溶解度如表1-10-14。

表 1-10-14

溶　剂	溶解度w/%(25°C)	溶　剂	溶解度w/%(25°C)
月桂酸己酯	20.0	C_{12-15}醇苯甲酸酯	30.0
辛酸/癸酸椰子基酯	20.0	甘油	12.0
油酸癸酯	25.0	蓖麻油	20.0
新戊酸异硬脂酯	25.0	辛酸/癸酸三甘油酯	20.0
己二酸二异丙酯	25.0	白矿油	10.0

续表

溶　剂	溶解度w/%(25°C)	溶　剂	溶解度w/%(25°C)
IPM	25.0	甲氧基肉桂酸辛酯	40.0
新戊酸花生醇酯	15.0	丙二醇	4.0
乙醇(w=95%)	25.0	水	不溶
乙醇(w=70%)	6.0		

UV性质

	(EA)
λ_{max}:	300nm
ε:	24500
c:	5.0mg/L

法规情况和毒性试验

美国: 未批准使用　　日本: NA

EC#: 2.25(w≤6%)　　COLIPA#: S60

GB7916—87#: 17(w≤6%)

经口毒性LD_{50}>5g/kg

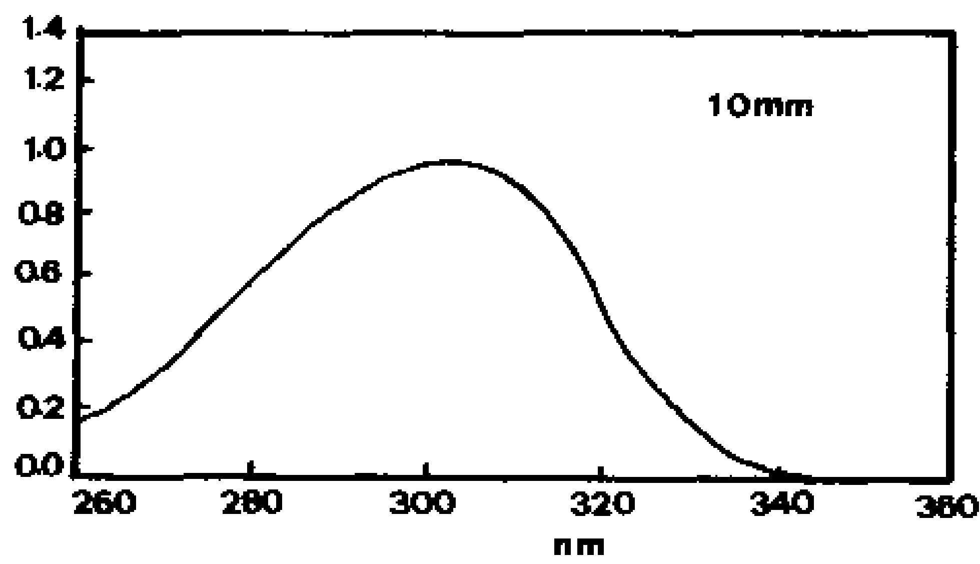


图 1-10-15　UV谱图: 溶剂: EA(c: 10mg/L)(10mm厚池)

毒性试验: 皮肤刺激性试验，光毒性试验，眼睛刺激性试验，皮肤致敏试验，光致敏试验，亚慢性毒性试验。

稳定性和贮存　性能很稳定。在室温下至少可保存2年。

应用　它易溶于化妆品脂质类的原料，易乳化制成O/W型乳液，与其他防晒剂匹配使用可增加SPF值，适用于防水配方。

市售商品和生产厂家　Parsol 5000 (Givaudan-Roure Bernel),Eusolex 6300(EMerck)。

16. 氰双苯丙烯酸辛酯(Octocrylene)

名称和识别符号

别名: 2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenyl acrylate;2-Ethylhexyl-2-

cyano－3,3－diphenyl－2－propenoate

CAS#: 6197－30－4　　　　EINECS#: 228－250－8

分子式: $C_{24}H_{27}NO_2$　　　　M_r: 275

结构式:



物理性质　透明黄色粘液，带典型芳香气味。相对密度1.0478，闪点>100°C，熔点－10.0°C。

化学性质　市售商品纯度>98%，不含溶剂。不溶于水、白矿油、丙二醇和甘油，与乙醇、异丙醇、IPM、$C_{16\sim18}$醇辛酸/癸酸酯和辛酸/癸酸三甘油酯等能混溶。

UV性质

	(EA)
λ_{max}:	303nm
ε:	12600
c:	5.07mg/L
K－值(甲醇)	34.0

法规情况和毒性试验

美国: Ⅰ类(w=7%～10%)　　　日本: NA

EC#: NA　　　COLIPA#: NA

GB7916—87#: NA

经口毒性LD_{50}>64mg/kg

毒性试验: 皮肤刺激性试验，眼睛刺激试验。

稳定性和贮存　稳定性很好。贮存于凉爽和干燥处。

应用　氰双苯丙烯酸辛酯是油溶性UV－B吸收剂，容易添加入乳液的油相，由于它的亲油性和易于与油脂相混溶，特别适用于拒水和耐水的防晒制品，它与其他水溶性UV吸收剂配伍可增加制品的SPF值，它有很好的光稳定性。

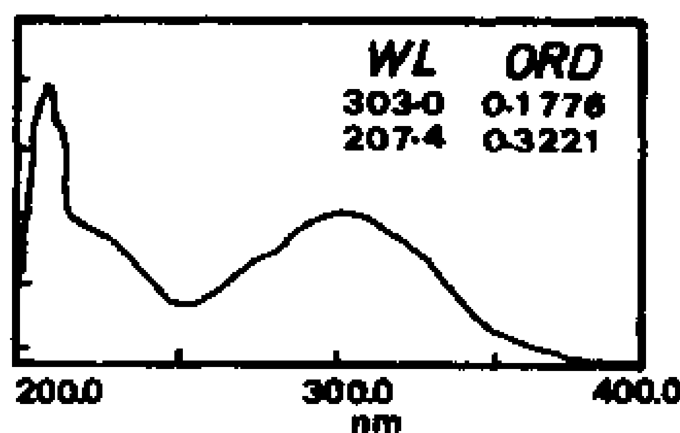


图 1－10－16　UV谱图　溶剂: EA (c: 5.07mg/L)

市售商品和生产厂家　Uvinul N539 (BASF), Neo Heliopan(H & R)。

17. 二甲基对氨基苯甲酸辛酯(Octyl Dimethyl PABA)

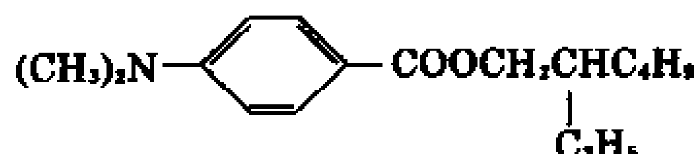
名称和识别符号

别名: Padimate O; Octyl dimethyl－p－aminodbenzoate;2－Ethyl hexyl－p－dimethyl aminobenzoate

CAS#: 21245－02－3　　　　EINECS#: 244－289－3

分子式: $C_{17}H_{27}NO_2$　　　　M_r: 277

结构式:



物理性质 淡黄色透明液体，略带芳香气味，相对密度: 0.990～1.000，折光指数1.5390～1.5430，闪点>100°C。

化学性质 市售产品纯度>98%，不含溶剂。酸值<1.0，皂化值195～215。不溶于水、丙二醇和甘油，溶于白矿油、乙醇。IPM和异丙醇。

UV性质

	(EA)	(MO)
λ_{max}:	311nm	300nm
ε:	27300	22400
c:	6.11mg/L	6.8mg/L
K－值	104	

法规情况和毒性试验

美国: Ⅰ类(w=1.4%～8%)

日本: 已批准使用(w=1%，4%，7%)

EC*: 2.5(w<8%)

COLIPA*: S8

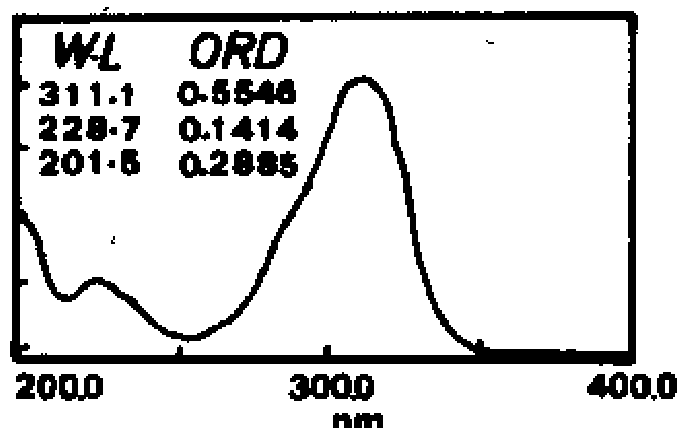


图 1－10－17 UV谱图 溶剂: EA
(c: 5.20mg/L)

GB7916—87*: 3(w<8%)

经口毒性LD_{50}>5.0g/kg

毒性试验: 皮肤刺激性试验，光毒性试验，眼睛刺激性试验，致敏试验。

稳定性和贮存 性能稳定。贮存于凉爽和干燥处，避光;密封容器，避免与金属接触。

市售商品和生产厂家 Uvasorb DMO 3V－Sigma, Eusolex 6007(E Merck), Escalol 507 (ISP Van Dyk), Katoscreen ODMP (Kato Worldwide)。

18. 对甲氧基肉桂酸辛酯(Octyl Methoxycinnamate)

名称和识别符号

别名: 2－Ethylhexyl－p－methoxycinnamate: 2－Propenoic acid, 3－(4－methoxyphenyl)－2－ethyl hexyl ester

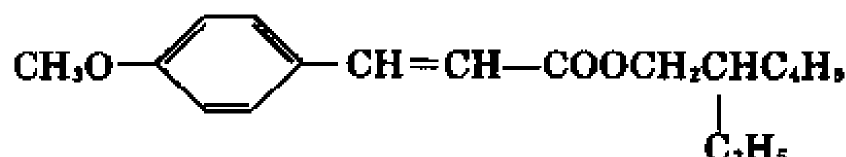
CAS*: 5466－77－3

EINECS*: 226－775－7

分子式: $C_{18}H_{26}NO_3$

M_r: 290

结构式:



物理性质　无色至淡黄色透明液体，实际上无气味。相对密度1.008～1.013，折光指数1.542～1.548，闪点>100°C。

化学性质　市售商品纯度>98%，不含溶剂。酸值≤1.0，皂化值180～220。不溶于水、水/乙醇(w=10%～50%)、水/异丙醇(w=10%～50%)、丙二醇和甘油；可与白矿油、橄榄油、IPM、油酸癸酯、辛酸/癸酯三甘油酯、乙醇和异丙醇等任意比例混溶。

UV性质

	(EA)	(MO)
λ_{max}:	311nm	289nm
ε:	23300	19700
c:	8.27mg/L	10.24mg/L
K－值(EA)	84	

法规情况和毒性试验

美国：Ⅰ类(w=2%～7.5%)　　日本：已批准使用

EC#：2.13(w≤10%)　　COLIPA#：S28

GB7916—87#：5(w≤10%)

经口毒性LD_{50}>5.0g/kg

毒性试验：皮肤刺激性试验，光毒性试验，眼睛刺激性试验，致突变性试验，亚急性毒性试验，动物和人的皮肤学的研究，有效性的研究。

稳定性和贮存　稳定性很好。密封容器(涂层金属罐或镀锡容器)贮存于凉爽、干燥和暗处。

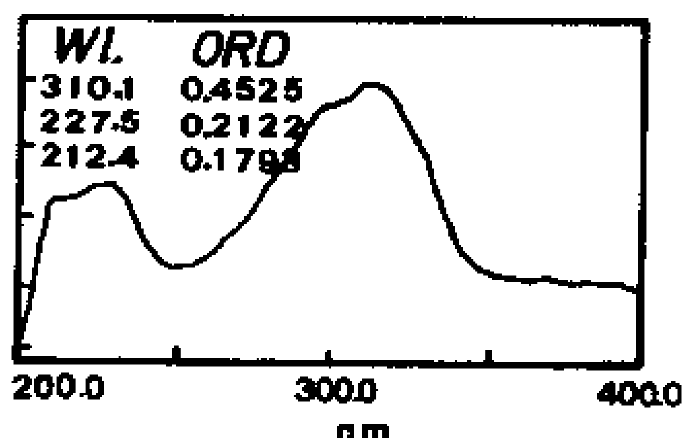


图 1－10－18　UV谱图　溶剂：EA
(c: 5.24mg/L)

应用　甲氧基肉桂酸辛酯在－10°C仍为液态，易溶于化妆品的油类原料，与化妆品基质、添加剂和活性物配伍性好。安全性记录良好，浅色、低粘度等优点使它用于不含PABA防晒制品的配方。其推荐用量(以质量分数计)：防晒制品1.5%～10%(美国≤7.5%)，经常使用化妆品1%～2%。

市售商品和生产厂家　ParsolMEX(Givaudon－Rource,Bernel),Neo Heliopan AV(H & R),Escalol 557(ISP Van Dyk),Katoscreen OMC(Kato worldwide)。

19. 水杨酸辛酯(Octyl Salicylate)

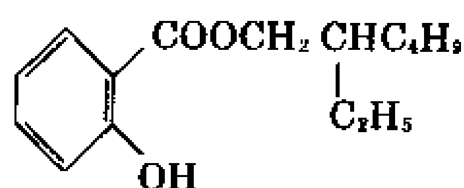
名称和识别符号

别名：2－Ethylhexyl salicylate; Benzoic acid,2－hydro－2－ethyhexyl ester

CAS#：118－60－5　　EINECS#：204－263－4

分子式：$C_{15}H_{22}O_3$　　M_r：250

结构式：





物理性质　无色至淡黄色液体，略带芳香气味。相对密度1.013～1.022，折光指数1.494～1.505，闪点>100°C。

化学性质　市售商品纯度>98%，不含溶剂。酸值<2，皂化值200～230。不溶于水、水/乙醇(w=50%)、水/丙醇(w=50%)，溶于乙醇，与白矿油、橄榄油、IPM、辛酸/癸酸三甘油酯和丙醇可任意比例混合。

UV性质

	(EA)	(MO)
λ_{max}:	307nm	310nm
ε:	4900	4200
c:	6.16mg/L	6.50mg/L
K－值	17.7	

法规情况和贮存

美国：Ⅰ类(w=3%～5%)　　日本：已批准使用

EC#：2.6(w<5%)　　COLIPA#：S13

GB7916—87#：36(w<5%)

经口毒性LD_{50} 4.8+0.3g/kg

毒性试验：皮肤刺激性试验，眼睛刺激性试验，光毒性试验。

稳定性和贮存　稳定性很好。贮存于凉爽和干燥处，避免与金属接触。

应用　水杨酸辛酯是有效UVB吸收剂，可单独或与其他UV吸收剂复配使用，具有高SPF值。它能有效地加溶2－羟基－4－甲氧基二苯酮。

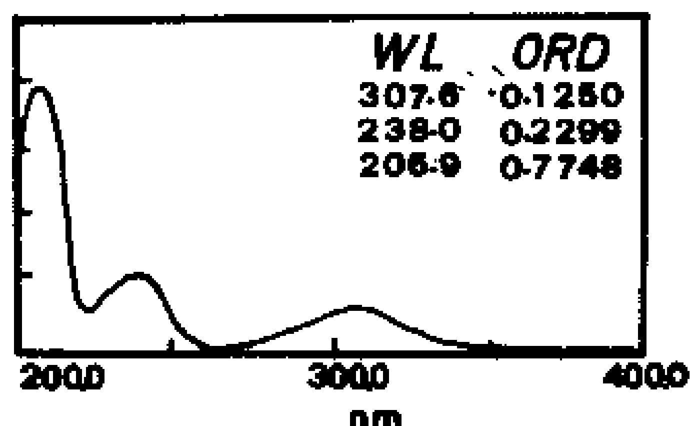


图 1－10－19　UV谱图　溶剂：EA
(c: 5.69mg/L)

市售商品和生产厂家　Neo Heliopan OS (H & R), Escalol 587 (ISP Van Dyk), Triventos (Trivent), Katoscreen os (Kato worldwide)。

20. 2,4,6－三[对羰基－2′－乙基己基－1′－氧代苯胺]－1,3,5－三嗪(Octyl Triazone)

名称和识别符号

别名：2,4,6－Trianilino－p－(Carbo－2′－ethyl－hexyl－1′－oxi)－1,3,5－triazine

CAS#：88122－99－0　　EINECS#：NA

分子式：$C_{48}H_{66}N_6O_6$　　M_r：823

结构式：

物理性质　黄色粉末，略带特征气味。熔点>119°C，颜色(Gardner,w=10%丙酮溶液)<5。

化学性质　市售商品纯度>97%，含水量w<0.5%。不溶于水，易溶于极性的油类，特易溶于脂肪酸酯类。其溶解度如表1－10－15。

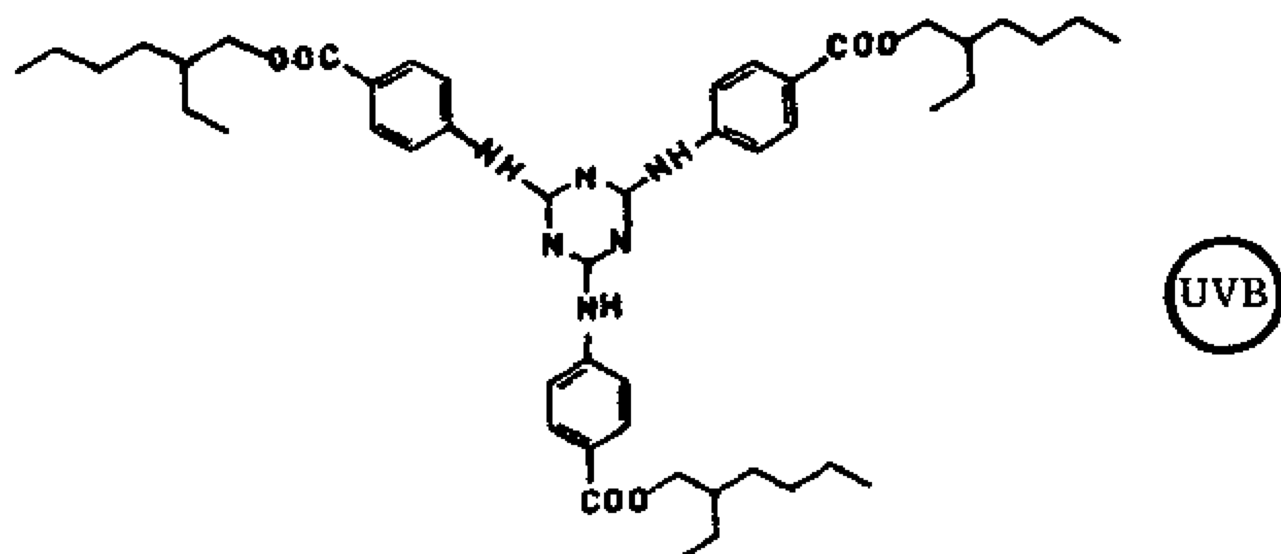


表 1-10-15

溶剂	溶解度w/%(约值)	溶剂	溶解度w/%(约值)
椰子油酸PEG-7甘油酯	10	新戊酸十六～十八醇酯	1
柠檬酸三乙酯	8	辛酸十六～十八醇酯	1
辛酸/癸酸三甘油酯	4	橄榄油	1
己二酸二异丙酯	9	花生油	1
PPG-3肉豆蔻醚	13	霍霍巴油	1
IPM	3.5	油酸癸酯	1.5
C_{12-15}醇苯甲酸酯	4	丙二醇	1
IPP	2	白矿油	1

UV性质

$E_{cm}^{1\%}$(EA)>1500(312nm)

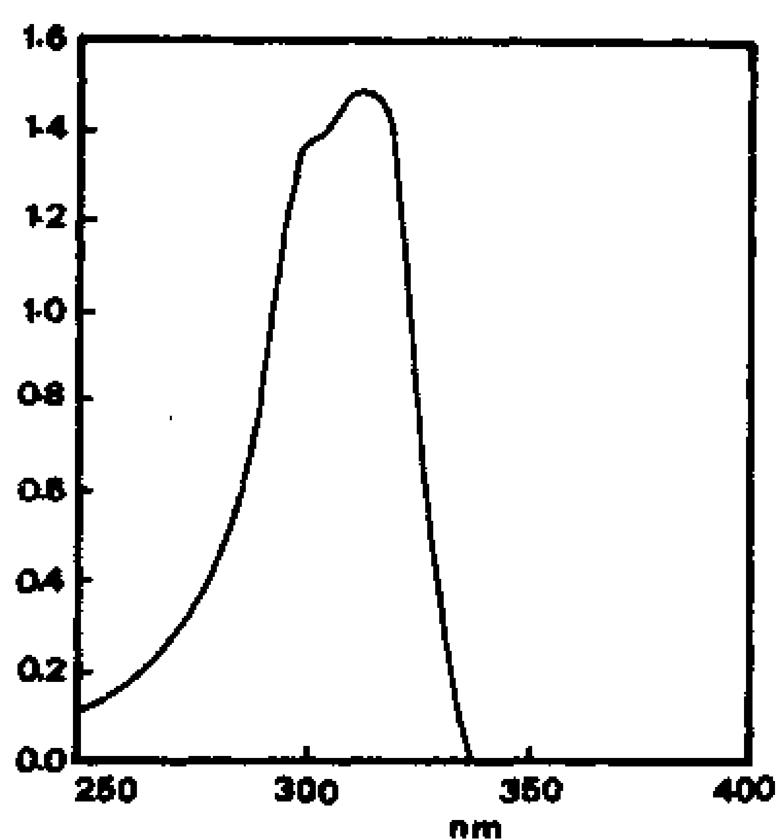


图 1-10-20 UV谱图 溶剂: EA(c:10mg/L)

法规情况和毒性试验

美国:未批准使用　　日本: NA

EC#: 2.32($w \leq 5\%$)　　COLIPA#: NA

GB7916—87#: NA

毒性试验: NA

稳定性和贮存　光稳定性好。长期暴露于UV下辐射,产品保持不变。

应用　具有较高的消光系数,它是有效的UVB吸收剂。对皮肤的角蛋白亲合力较好,适用于耐水的配方,配制时一般将它溶于油相。

市售商品和生产厂家　Uvinul T150(BASF)。

21. 对氨基苯甲酸(PABA)

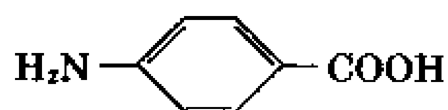
名称和识别符号

别名: *p* – Amino kenzoicacid;4 – Amino benzoic acid

CAS#: 150 – 13 – 0　　EINECS#: 205 – 753 – 0

分子式: $C_7H_7NO_2$　　M_r: 137

结构式:





物理性质　白色至黄色结晶,无气味。相对密度1.374,闪点>100°C,熔点186～189°C。

化学性质　市售商品纯度≥98%,不含溶剂。溶于水、乙醇、异丙醇和乙酸乙酯。不溶于白矿油、丙二醇、甘油和IPM。

UV性质

	(EA)
λ_{max}:	283nm
ε:	15300
c:	5.09mg/L

法规情况和毒性试验

美国: Ⅰ类(w=5%～15%)　　日本: 已批准使用

EC#: 1.1($w \leq 5\%$)　　COLIPA#: S1

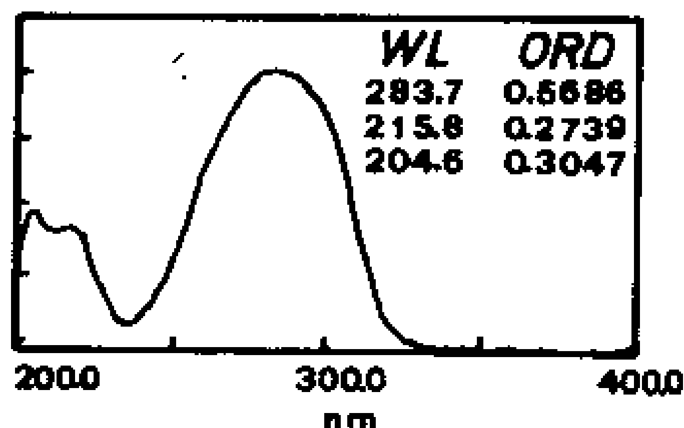


图 1 – 10 – 21　UV谱图　溶剂: EA
(c: 5.09mg/L)

GB7916 – 87#: 1

经口毒性LD_{50}>5.0g/kg

毒性试验: 皮肤刺激性试验,光毒性试验,眼睛刺激性试验。

稳定性和贮存　性能稳定。在密闭容器中贮存于凉爽、干燥和暗处。

市售商品和生产厂家　PABA(EMerck)。

22. 2 – 苯基苯咪唑 – 5 – 磺酸 (Phenylbenzimidazole sulfonic acid)

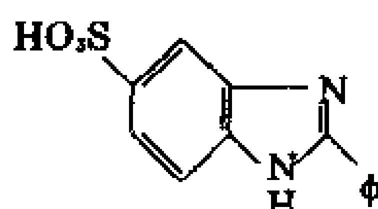
名称和识别符号

别名: Novantisol;2 – Phenyl benzimidazole – 5 – sulphonic acid

CAS#: 27503 – 81 – 7

分子式: $C_{13}H_{10}N_2O_3S$　　　　M_r: 274.3

结构式:





物理性质　白色粉末，无气味。闪点>100°C，熔点>300°C。

化学性质　市售产品纯度≥98%，一般水含量质量分数2%～7%。2–苯基苯咪唑–5–磺酸不溶于水，一般在乳液水相中中和后使用，确保不含游离酸，以防它从制品中结晶析出，中和后的pH值7.0～7.5，可使用缓冲溶液体系。中和10g2–苯基苯咪唑–5–磺酸(纯度≥98%)所需各种中和剂的理论用量和pH值如下：氢氧化钠(w=100%)1.3～1.5g，pH～7.5；氢氧化钾(w=100%)1.8～2.0g，pH～7.5；三乙醇胺(w=100%)5.4～56g，pH～6.5；氨基甲基丙醇(AMP,w=100%)3.0～3.3g，pH～6.5。各种盐类在水中溶解度如表1–10–16。

表 1-10-16

盐类和酸	水中溶解度w/%	水/乙醇(50/50)溶解度w/%
游离酸	约0.03	—
三乙醇胺盐	<50	<40
钠盐	<30	<20
钾盐	<10	<8

UV性质

(0.1mol/L NaOH)

λ_{max}:　310nm

ε:　28250

c:　5mg/L

法规情况和毒性试验

美国: Ⅰ类(w=1%～4%)　　日本: NA

EC*: 1.6(w<8%，以酸表示)　　COLIPA*: S45

GB7916—87*: 27(w<8%，以酸表示)

经口毒性LD_{50}>5g/kg

毒性试验: 皮肤刺激性试验，光毒性试验，眼睛刺激性试验，亚慢性毒性试验，光致敏试验，致突变性试验，致敏试验。

稳定性和贮存　性能稳定。贮存于完全密封的容器中。

应用　主要用于水剂或水凝胶型的防晒制品，用作UVB吸收剂。也可与其他油溶型UV吸收剂配制耐水的防晒制品。

市售商品和生产厂家 Parsol HS (Givaudan－Roure, Bernel),Neo Heliopan Hydro (H & R),Eusolex 232 (Rona/EM Industries, E Merck)。

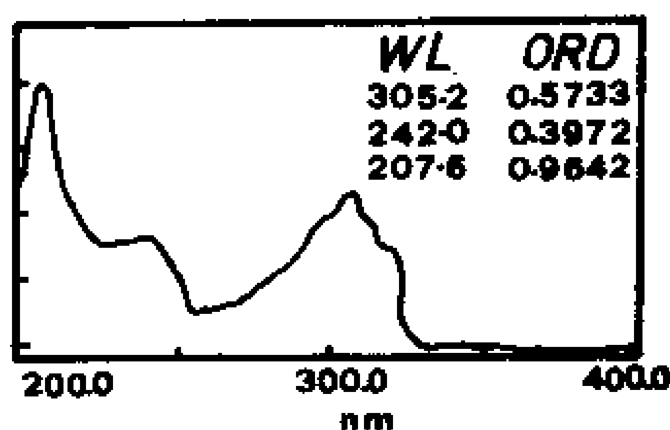


图 1－10－22 UV谱图 溶剂: $w=70\%$ (c: 5.66mg/L)

23. 水杨酸三乙醇胺(TEA Salicylate)

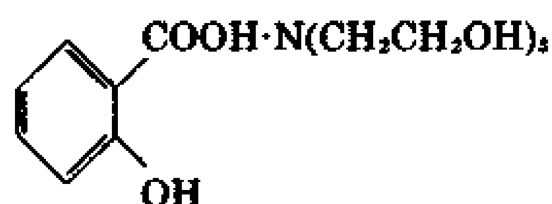
名称和识别符号

别名: Triethanolamine salicylate; Benzoic acid, 2－hydroxy compoud with 2,2′,2″－nitro tris [Ethanol]1:1

CAS#: 2174－16－5 EINECS#: 218－531－3

分子式: $C_{13}H_{21}O_6N$ M_r: 287

结构式:





物理性质 淡至中等琥珀色粘液，略带芳香气味。相对密度1.182～1.223，折光指数1.515～1.535，闪点: 100°C。

化学性质 市售产品纯度>75%，含溶剂25%。溶于水、乙醇、异丙醇和甘油，不溶于白矿油、IPM和IPP。

UV性质

	(EA)
λ_{max}:	298nm
ε:	3000
c:	9.0mg/L
K－值	12

法规情况和毒性试验

美国: I类($w=5\%$～12%) 日本: NA

EC#: 2.11($w<2\%$，以酸表示)，现在取消 COLIPA#: S9

GB7916—87#: 12($w<2\%$，以酸表示)

经口毒性LD_{50} 2.8g/kg

毒性试验: 皮肤刺激性试验，光毒性试验，眼睛刺激性试验。

稳定性和贮存 性能稳定。存放于凉爽和干燥处，避免与金属接触。

应用 用于水或水醇体系的防晒制品。

市售商品和生产厂家 Neo Heliopan TS (H & R)，Katoscreen TES (Kato worldwide)。

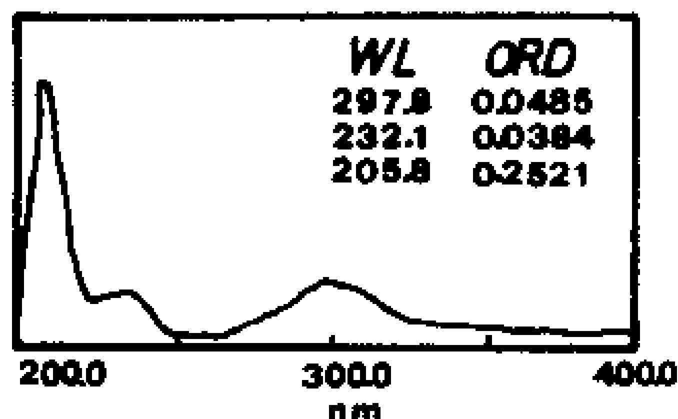


图 1－10－23 UV谱图 溶剂: $w=70\%$ (c: 5.17mg/L)

24. 二氧化钛(Titanium dioxide)

识别符号

CAS#: 13463－67－7　　EINECS#: 236－675－5

JSCI#: S0196

分子式: TiO_2　　M_r: 80

物理性质　白色细粒状粉末，无气味。晶体大小10～25nm，比表面(BET法)80～140m^2/g。晶型: 锐钛矿型。

化学性质　二氧化钛不溶于水和有机溶剂。纳米级超微二氧化钛有很大的比表面，吸附潮气。用各种方法表面处理的二氧化钛(如二甲基硅氧烷、氧化铝、二氧化硅、硬脂酸和各种油类处理)的表面存在酸基和羟基，带有表面电荷，可具有亲水性或亲油性，能很好地分散于不同的基质中，也可呈透明或半透明的胶体分散液。

UV性质

法规情况和毒性试验

美国: Ⅰ类(w=2%～25%)　　日本: 已批准使用

EC#: 列于化妆品原料清单　　GB7916—87#: 58(暂用着色剂清单)

经口毒性LD_{50}>5g/kg。

应用　纳米级超细二氧化钛是利用光散射作用阻挡UV辐射，可防护UVA和UVB。它透明，不会象一般二氧化钛产生白色涂层，它无毒、高效，可用于膏霜、乳液、凝胶和水剂防晒制品。纳米级二氧化钛已成为新的广谱防晒剂。德国Sachtleben Chemie公司出售一系列表面处理的纳米级的二氧化钛: Mombitec CW5(用卵磷脂、PEG－40蓖麻油和十二烷苯磺酸三乙醇胺盐表面处理)，Hembitic LS(5%硅油处理)和Hencebitic D_5(二甲基硅氧烷处理)。它们的质量指标(以质量分数计): TiO_2 85%～95%，SiO_2 3%～5%，干燥失重3%～7%，灼烧失重4%～6%，比表面(BET法)80～140m^2/g，晶粒大小15～25nm，砷含量<1mg/kg，铅含量<10mg/kg，汞含量<1mg/kg。

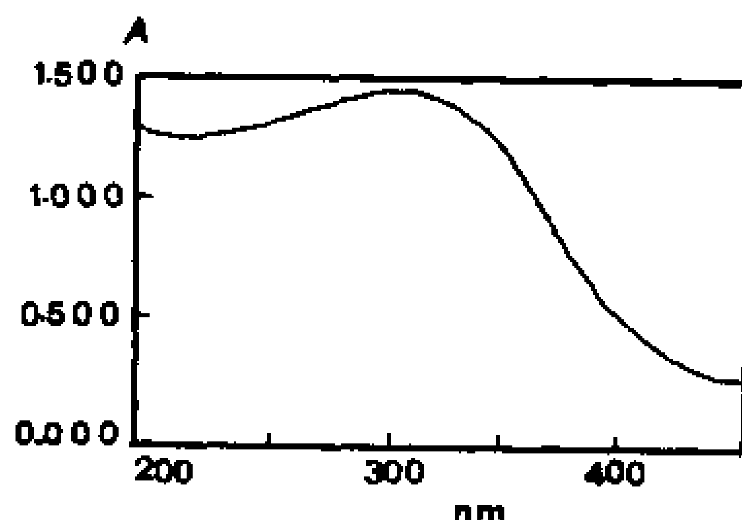


图 1－10－24　UV谱图　溶剂: EA (c: 30mg/L)

市售商品和生产厂家　Hombitiec CW5, LS, D5(Sachtleben Chemic); UV－Titan(Kemira);Micro－7, Nano－T2(Color Techniques);MTD－25 Sunveil (Ikeda); TiO_2 DI3(Kobo Products);Ti－Sphere, Luxelen, UV－Titan(Presperse);Tioveil dispersions(Tioxide);Micro Titanium oxide (Tri－K) UFTR, UF20, SI－UFTR－Z, SI－UF20－Z(U.S.Cosmetics)。

25. 氧化锌(Zinc oxide)

识别符号

CAS#: 1314－13－2　　EINECS#: 215－222－5

JSCI#: S0192

分子式: ZnO　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　　M_r: 81

物理性质　白色细粒粉末，无气味。晶体大小4.0～15.0nm，比表面(BET法)90.0～140.0m^2/g。

化学性质　不溶于水和有机溶剂。有很大的比表面，吸附二氧化碳和潮气。用各种方法进行表面处理，可得亲油或亲水性的产物。形成薄膜可透过可见光，呈透明膜。易分散于乳液中。

UV性质

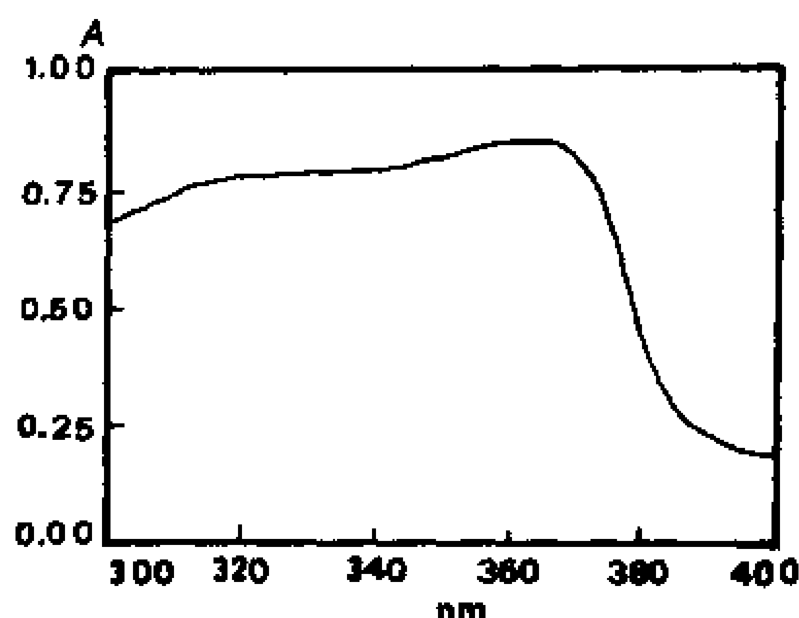


图 1-10-25　UV谱图　浓度: w=5%(粒度0.1～0.2μm)

法规情况和毒性试验

美国: Ⅰ类，皮肤保护剂　　　日本: 批准使用

EC#: 列于化妆品原料　　　GB7916—87#:61(暂用着色剂)

经口毒性LD_{50}>5g/kg。

应用　氧化锌是UVA和UVB广谱防晒剂。安全，无刺激作用，价格适中，它是较理想的防晒剂。此外氧化锌是一种金属酶(Metalloenzymes)，是DNA和RNA合成也需要的，一些生理上的病变可能与缺锌有关，一些皮肤病药膏也含有氧化锌，氧化锌是一种皮肤保护剂。氧化锌还有抗霉菌的作用，它与其他防腐剂配伍，与非离子表面活性剂和大多数阴离子表面活性剂配伍。容易地分散在各类油脂中，制成O/W或W/O乳液。

市售商品和生产厂家　Sachtotec Micro-Zinc Oxide (Sachtleben Chemic)Nano-TZ(Color Techniques),MZO-25(Ikeda),Finex-25 (Presperse),Z-Cote microfine (Sunsmart, Trivent)。

参考文献

〔1〕Wilkinson, J. B. etal .Eds: Harry's Cosmeticology 7th Edition, Chemical Publishing Company, Inc., New York, 1985, pp223～263

〔2〕Kreps, S. I. and Goldemberg, R. L.: Suntan preparations, in Cosmetics Science and Technology, Vol. 1, Balsam, M. S. etal. Eds,Interscience Publishers, Inc., 1975, pp241～305

〔3〕Berger, D. S.: The Theory of Sunscreen and Suntanning, in The chemistry and Manufacture of Cosmetics, Vol. Ⅲ,de Na varre, M. G. Eds, Continental Press,1975, pp159～172
〔4〕Shaath, N. A. : The Chemistry of Sunscreens, in Sunscreen－Development, Evalution and Regulation Asepects, Lewe, N. J. and Shaath, N. A. Eds, Marcel Dekker, Inc., 1990, pp211～233
〔5〕Shaath, N.A.: Evolution of Modern Sunscreen chemicals, in Sunscreen－Development, Evolution and Regulation Asepects, Lowe N. J. and shaath, NA, Eds, Marcel Dekker, Inc., 1990, pp3～36
〔6〕Sayre, R.M.: Sunlight Risk and How Sunscreens Work, Cosmetis & Toiletries, Vol.107, No.10,105～109(1992)
〔7〕JP 62 10,008 (Jan 19, 1987)
〔8〕JP 62 145,011(June 29,1987)
〔9〕JP 63 135,325(June 7,1988)
〔10〕JP 01 165,517(June 29,1989)
〔11〕JP 62 84,017(1987)
〔12〕Nakada, S. and Konishi, H. Sun protection effect of nonorganic materials, Frag, J.,No. 15, 64～70(1987)
〔13〕Klein, K. and Finkelmeier, H.A.: Menthyl Anthranilate－The UVA Alternative of the '90s, Cosmetics & Toiletries, Vol.105, No.12, 75～77(1990)
〔14〕JP 62,138,422, Kao Corp (1987)
〔15〕Saettone, M. F. etal: Substantivity of sunscreens－preparation and evaluation of some quaternary ammonium benzophenone derivatives, Int. J. Cosmet, Sci, Vol.10, No.3 99～109 (1988)
〔16〕EP 272,576, L Givaadan et Cie(1988)
〔17〕DE 3,543,496,Kao Corp(1984)
〔18〕JP 61,215,316, Shiseido Co.Ltd.(1985)
〔19〕JP 62,056;418, Kao Corp(1987)
〔20〕Deflander, A. and Lang, G.: Photoisomerization of Benzylidene Camphor and Derivatives, 15th IFSCC International Congress, Cosmetic Science Preprints/Platform Presentations, Vo1.1, London, 1988 pp.49
〔21〕DE 3,803,537,L'Oreal (1988)
〔22〕JP 62,249,918, Pola Chamical Industries Inc (1986)
〔23〕Editor. Biosynthesized melanin ao sun protection, Cosmetics & Toiletries, Vo1.104, No. 10, 19(1988)
〔24〕DE 3,411,636, Kao Corp (1983)
〔25〕JP 63,166,848, Matsuura Yakugyo Co Ltd. (1988)
〔26〕USP 4,847,073, IcI Americas (1989)
〔27〕USP 4,865,840, EK Burke, CL Calvo (1989)
〔28〕DE 3,912, 122, Wella AG (1990)
〔29〕USP 4,663, 156, Johnson & Johnson Baby Products Co (1987)
〔30〕DE 3,941, 543, Tioxide Group, Inc (1990)
〔31〕WO 9006, 103, Boots Co. PLC(1990)
〔32〕JP 01,190,625,Shiseido Co. Ltd (1989)

〔33〕 JP 0283,312, T Hasegawa Co. Ltd (1990)
〔34〕 Shaath, N. A., Fares, H. M. and Klein, K: Photodegradation of Sunscreen Chemicals－Solvent Considerations, Cosmetics & Toiletries, Vol. 105, No.12, 41～44(1990)
〔35〕 Jackson, E.M. : Are Sunscreens Photosensitizers? , Cosmetics & Toiletries, Vol. 107, 81～84 (1992)
〔36〕 Dromgoole S. H. and Maibach, H. I. : Contact Sensitization and Photo contact Sensitization of Sunscreening Agents, in Sunscreen－Development, Evaluation and Regulation Aspects, Lowe, N. J. and Shaath, N. A. Eds, Marcel Dekker, Inc, 1990, pp 313～340
〔37〕 Nater, J. P. and Groot, AC. de. (eds): Unwanted Effect of Cosmetics and Drugs Used in Dermatology (2nd ed) Amsterdam: Elserier Publishing Co(1985) pp.366～367 pp.452～455
〔38〕 Sunscreen Use in Cosmetic Formulas, Cosmetics & Foiletries, Vol. 107, No.3, 45～47(1992)
〔39〕 Klein, K. : Encyclopedia of UV Absorbers for Sanscreen Products, Cosmetic & Toiletries, Vol. 107, No.10,45～65(1992)
〔40〕 Brady, R. P. and Kelley, K. L. : Sunscreen: The Current Rules and Controversies, cosmetics & Toiletries, Vol.105, No.12, 25～32(1990)
〔41〕 Murphy, E.: Regulatory Aspects of Sunscreens in the United states, in Sunscreen——Development, Evalution and Regulation Aspects, Lowe, N. J. and shaath, N. A. Eds, Marcel Dekker, Inc., 1990, pp.127～136
〔42〕 Klein, K.: A Cosmetic chemist's View—A Look at the Sunscreen TFM, Cosmetic & Toiletries, Vol. 108, No. 7, 39～40 (1993)
〔43〕 Jackson, E.M. ; A Toxicologist's View－UVA Sunscreen Left As Is in 1993 Sunscreen TFM, Cosmetics & Toiletries, Vol.108, No.7, 41～43(1993)
〔44〕 Brady, R. P. : Alawyer's View—Sunscreen TFM Legal Implications Present and Future, Cosmetics & Toiletries, Vol.108, No.7, 43～45(1993)
〔45〕 Bremer, H.: Sunscreen Regulation Outside the US, Cosmetics & Toiletries, Vol.105, No.12, 35～38(1990)
〔46〕 Janousek, A.: Regulartory Aspects of Sunscreens in Europe, in Sunscreen Development, Evaluation and Regulation Aspects, Lowe, N. J. and shaath, N. A. Eds, Marcel Dekker, Inc. 1990, pp.137～147
〔47〕 Fukuda, M. and Naganume, M.: The Sunsereen Industry in Japan : Past, Present, and Future, in Sunscreens—Development, Evaluation and Regulation Aspects Lowe, N. J.and shaath, N. A. Eds, Marcel Dekker, Inc., 1990,pp173～194
〔48〕 Groves, G. A.: The Sunscreen Industry in Australia: Past, Present, and Future, in Sunscreens —Development, Evaluation and Regulation Aspects, Lowe, N. J. and shaath, N. A. Eds, Marcel Dekker, Inc., 1990. pp
〔49〕 Summers, R. S. and Summers, B: South African Sunscreen Regulation: An Exercise in Cooperation, Cosmetics & Foiletries, Vol 108, No.7, 49～59(1993)
〔50〕 轻工业标准化编辑出版委员会:《日本标准—化妆品原材料及试验方法》,1986。
〔51〕 中华人民共和国国家标准UDC668.58:613.49.《化妆品卫生标准》GB7916—87,表5——化妆品组分中限用紫外线吸收剂。
〔52〕 UV absobers for cosmetic products-- Technical Information Uvinul grades, BASF,1993

〔53〕 Heo Heliopan sunscreen filters, Product Information, H & R, 1992
〔54〕 Sunscreen Formulary Illustrating The Usage of Parsol MCX, ParsolHS, Parsol 5000 Parsol 1789, Givaudan - Roure, 1992
〔55〕 Parsol MCX - The effective non - paba UV - B filter, Givaudan - Roure, 1992
〔56〕 Parsol 1789 - The safe and effective UV - A filter, Givaudan - Roure 1992
〔57〕 Uvinul T 150 - Provisional Technical Leaflet, BASF, 1989
〔58〕 Armanini, L: The Use of Pearlescent Pigments As UV Sunscreeners, Cosmetics & Toiletries, Vol.106, No. 3, 53~55(1991)
〔59〕 Brown, M. M.and Galley, E: Testing UVA and UVB Protection From Microfine Titanium Diaxide, Cosmetics & Toiletries, Vol. 105, No.12, 69~73(1990)
〔60〕 Maes, D. et al.: New Advances in Photoprotection, Cosmetics & Toiletries, Vol 105, No. 12, 45~52(1990)
〔61〕 Dahms, G.H.: Formulating with A Physical Sun Block, Cosmetics & Toiletries, Vol. 107, No. 10, 87~92(1992)
〔62〕 Mitchnick, M.A.: Zinc Oxide, An old Friend to the Rescue, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.10, 111~116(1992)
〔63〕 Product Information—Transparent Titanium Dioxide for Ultraviolet Protection, Sachtleben Chemie, 1993
〔64〕 Product Information - Transparent Zinc Oxide for Ultraviolet Protection, Sachtleben Chemie, 1993

第十一章　化妆品和疗效化妆品的特殊成分

化妆品的作用是经常地保持皮肤、毛发和指甲的健康，而不具有改变其生理机能的药理效果。而疗效化妆品是一种对人体作用比较缓和，用于防止疾病而介于医药品和化妆品之间的产品。近年来，随着科学技术的发展和进步，消费者对化妆品的作用在观念上发生了很大的变化，更加着重于化妆品的生理和卫生方面的目的，而较少注重美容色彩学的评价和心理与文明方面的目的。在美国、欧洲和日本，美容医学已成为近年来发展得最快的医学分支之一。疗效化妆品和添加特殊成分的化妆品获得了迅速的发展。这些产品配人的成分、剂型和功效的范围以及配制等，除按照各国化妆品有关法规外，还需根据各国医药卫生法规进行实施。

现在，全新的、一大类有效的活性成分可提供化妆品配方师使用。按照其来源、提取方法和化学类别分成下列各类进行讨论：维生素、甾醇和激素、脂质体和微囊、动物提取物、植物提取物、海藻类提取物、生物工程产物和酶类等。

化妆品和疗效化妆品的特殊成分品种繁多，下面就目前使用量较大的、较有效、安全和稳定的品种，包括国内外市售的品种加以叙述。由于对各种特殊成分的了解和研究程度有较大的差别，故下面讨论的详略也不同。

第一节　维 生 素 类

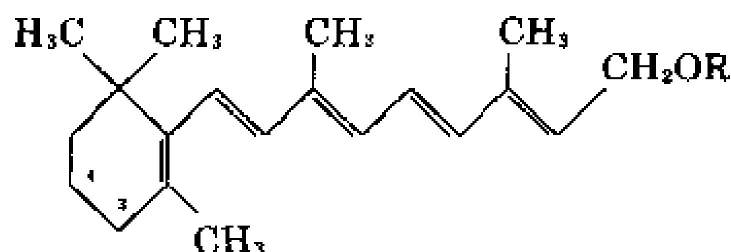
维生素(Vitamine)不同于糖类、脂类和蛋白质，它在天然食物中含量极少。这极微少的量对人体的生长和健康是必需的，人体不能合成它们，必须从食物中摄取，人体缺乏维生素时会出现维生素缺乏症。过去，由于认为维生素不能渗透人皮肤，对维生素在皮肤内的新陈代谢的活性了解不够，故维生素直接用于化妆品和疗效化妆品并不广泛。近年来，随着对皮肤、头发和指甲的生理学研究的发展，维生素作为化妆品的一种特殊添加剂用量越来越大。从美容和功能的角度，不少的研究结果[1]表明，某些维生素和它们的衍生物增加了化妆品和盥洗用品的功能。实验室和临床试验已清楚地证明;化妆品和疗效化妆品中配人适量的维生素，对皮肤、头发和指甲的保护、调理和再生过程起着重要的作用。不少研究人员通过实验探明了因缺乏维生素而引起的皮肤障碍以及皮肤的能量代谢系统失调，并确认了以局部涂敷维生素的方法对缺乏维生素引起的皮肤炎症的治疗效果和药理作用，肯定了作为外用药是有效的，并且，在合适用量范围内是安全和无副作用的。

维生素可分为脂溶性维生素和水溶性维生素两大类。脂溶性维生素有维生素A、D、E、K等。水溶性维生素有维生素C和B族。维生素B族是辅酶的组成部分，在人体内生物合成中起着重要的作用。在化妆品中，应用较广泛的维生素有维生素A、E、C和泛醇(原维生素B_5)。水溶性维生素难以为皮肤所吸收，同时，对光和热的稳定性差，现在已开始对这类维生素进行改性，使其应用于化妆品中。

1. 维生素A(Vitamin A)和胡萝卜素(Carotene)[1,2]

分子式　$C_{20}H_{30}O$

结构式



M_r：286.44

R=—H	维生素A_1(一般称维生素A)
R=—COH	维生素A酸
R=—$COCH_3$	醋酸维生素A
R=—$CO(CH_2)_{14}\cdot CH_3$	棕榈酸维生素A

3、4位间增加一双键为维生素A_2

性状　微黄色油状液体或微黄色结晶，或结晶和油的混合物。维生素A_1的生物活性最高；维生素A_2生物活性只有维生素A_1的1/4～1/2，没有商业价值。维生素A是油溶性的，不溶于水，微溶于乙醇，能与乙醚、氯仿和石油醚任意比例混溶。维生素A在328nm波长区有最大的紫外吸收。在空气中易氧化，遇光易分解皮质。加热不易降解，但容易氧化，其碱性性溶液较酸性溶液稳定，其脂肪酸、乙酸和棕榈酸酯较稳定。市场产品多数是维生素A的酯类。

类胡萝卜素是动物类的维生素A最主要的来源，含叶绿素的植物一般含有类胡萝卜素。类胡萝卜素至少有10种，但表现出前维生素A活性的，只有α，β－胡萝卜素和玉米黄质(在黄玉米中存在)，其中最重要的是β－胡萝卜素。从理论上看，1分子的β－胡萝卜素应产生2分子的维生素A，由于人体内生物化学的复杂性，β－胡萝卜素的利用效率只有1/2、1/3、1/4或更少。不同的提取工艺和技术水平所得到的维生素A和β－胡萝卜素的质量差别很大，生物活性变化也很大。

维生素A和β－胡萝卜素的全合成已商业化，一般以乙酸酯和棕榈酸酯出售。由动物脂肪和鱼肝油提取的浓集物仍然是两者重要的来源，它在应用上很方便，在化妆品应用其功能有时优于全合成的产品，也符合化妆品回归“自然”的潮流。大量的这类油溶性提取物已在国外市场出售，这部分产物将在植物提取液部分中加以讨论。

药理作用　维生素A可看作是一种“正常化”的调节剂，它不仅是正常皮肤发育所必需的，而且，也是骨骼、腺、牙齿、指甲和头发的生长和维护所必需的。维生素A有两个主要的功能：保持各种表皮组织的正常状态，通过眼睛的视觉细胞中视紫质(即视黄醛和蛋白质结合体)的形成，保持正常的视觉(特别是暗视觉)。维生素A可通过皮肤吸收，有助于保持皮肤柔软和丰满，改进皮肤作为水的阻隔层的功能。

维生素A的激励作用与衰老过程发生的变化相反。较老的皮肤显出较薄的表皮，角质层也变薄，呈病态，颗粒层减薄成含有透明角蛋白的细胞单层。角蛋白细胞的新陈代谢活性减弱，主要表现的是角蛋白细胞中呼吸酶的活性下降。另一临床方面的表现可能是皮肤的色素沉积的改变，枝状细胞繁殖减少。使用合适剂量的维生素A可完全改变上述几种活

性的衰减。皮肤可被活化，产生更多的表皮蛋白，成型较好的角蛋白层覆盖，形成较厚的表皮[7]。已证实维生素A还能改变和调节胶朊的合成[8]。

维生素A是底层细胞正常再生所必需的，因为所有表皮细胞是来自底层细胞，这些细胞缺乏维生素A，皮肤变厚和变干。最明显的症状是表皮的改变，可见到底层细胞萎缩增加，新的细胞分裂成角化的皮层。如果继续缺乏维生素A可能引起如同头发毛囊那样相似于粉刺的黑头，以致皮脂腺被堵塞，皮脂流动受到限制，使头发变脆，难于梳理，暗淡无光泽。维生素A的使用可刺激皮肤，增强新陈代谢和有丝分裂，因而使皮肤保持更年青的状态。

放射性同位素标记的维生素A的涂敷试验表明：表皮被维生素A饱和，真皮和脂肪组织也含少量的维生素A[9]。经皮肤的渗透研究也表明维生素A的60％能被鼠皮肤吸收，20％被猪皮肤所吸收，猪皮肤较接近于人的皮肤。

β－胡萝卜素是维生素A的前体，具有防护紫外辐射对皮肤的伤害和防止脱水作用。临床的试验证实β－胡萝卜素可防护和减少紫外辐射引起的过氧化作用和皮肤粗糙，改进皮肤的水合作用。

维生素A的研究，实验室动物试验和人体临床观察也出现了一些矛盾的结果[2]，出现了一些副反应，如脱皮、红斑和不适等，使用时必需严格管理，进行临床观察和毒理学试验。

应用　维生素A主要用于膏霜和乳液类的疗效化妆品的药剂中。它有较明显的抗角朊化的效果，并能延缓皮肤老化，对表皮细胞的分裂和发育有调节作用，对粉刺进行局部治疗十分有效，它还可防止皮肤粗糙皲裂、冻疮、日晒、雪光晒黑、头屑和糜烂等。目前，较多使用的是维生素A的棕榈酸酯和乙酸酯。它们用于疗效化妆品时，用量一般为10000～50000I.U./g;用于一般化妆品中，用量为1000～5000I.U./g。

使用时，可将维生素A棕榈酸酯加入无水基质或膏霜及乳液的油相中。含水制剂中，可添加乳化剂(如吐温－80)使之达到均匀分散。温度不应超过45°C。添加抗氧化剂，如$dl-\alpha-$生育酚和维生素C棕榈酸酯可稳定含维生素A的油相和减少维生素A的损失，一般较常使用α－生育酚作为抗氧化剂。维生素A棕榈酸酯遇光和热会变黄，甚至在室温下也变黄，添加抗氧化剂BHA也不能抑制其变色。用生育酚乙醇溶液配制的含维生素A棕榈酸酯的膏霜，在45°C以下或光照条件下也不会变黄。制备产品时，应使用蒸馏水或去离子水，也可添加少量的螯合剂，除去或络合痕量的金属离子。最终产品pH5～6有助于使维生素A稳定，如有可能，产品应在35～40°C条件下贮存。

市售商品　维生素A: Extrapone Biopollin Special 21032661(Dragoco)。维生素A棕榈酸酯(油溶型)，Vitamin A Palmitate 1.0m I.U./g和1.7m I.U./g(用BHA/BHT稳定，Roche公司)。

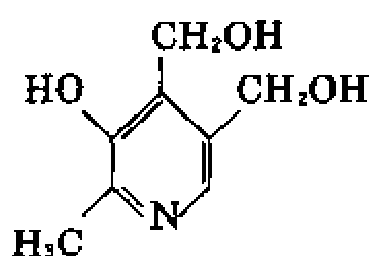
2. 维生素B族

维生素B族包括维生素B_1、B_2、B_6、H(biotin)和烟酸、泛酸等。这类维生素缺乏症对皮肤代谢的影响很大。经皮肤的吸收研究表明，在化妆品和疗效化妆品中应用的只有维生素B_6和原维生素B_5(泛醇)。生物素(biotin)是酵母的生长因素，人体缺乏生物素时会引起皮炎和毛发脱落，因此，它在护发产品中已开始应用。维生素B族是水溶性的，一般认为不能

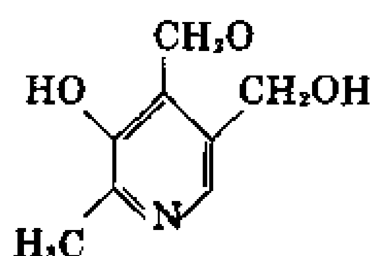
由皮肤吸收，但为了制取脂溶性的维生素B，使维生素B_2上的四个羟基用脂肪酸酯化，制得维生素B_2四丁酸酯(即核黄酸四丁酸酯)，再配制成膏体，它具有防治皮肤粗糙、斑症、粉刺和头屑的作用。

(1) 维生素B_6(Vitamin B_6)

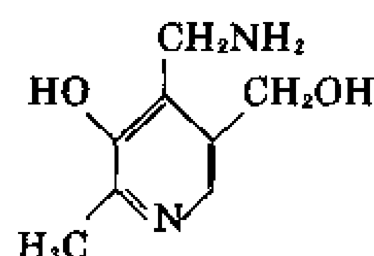
结构式：维生素B_6的三种化学结构



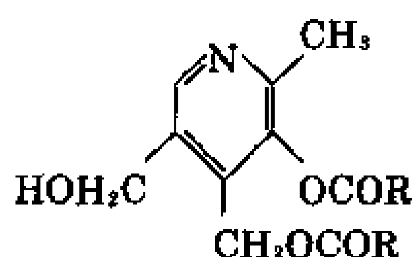
吡哆醇(Pyridoxin)



吡哆醛(Pyridoxal)



吡哆胺(Pyridoxamine)



R=—$OCO(CH_2)_6CH_3$　　吡哆醇二辛酸酯

R=—$OCO(CH_2)_{14}CH_3$　吡哆醇棕榈酸酯

性状　市售维生素B_6是其盐酸盐$C_8H_{11}O_3N \cdot HCl$，白色结晶粉末，无臭，味酸苦。易溶于水，微溶于乙醇，不溶于乙醚和氯仿。水溶液呈微酸性反应。吡哆醇是醇式维生素B_6，是较稳定的一种结构，在酸性或碱性溶液中可耐热。醛式和胺式维生素B_6较不稳定。水溶性维生素B_6不易被皮肤吸收，现已合成了油溶性的吡哆醇二辛酸酯、二月桂酸酯、二棕榈酸酯和三棕榈酸酯。用这些衍生物进行消化吸收、皮肤吸收和毒性等试验，发现对脂溢性皮炎有临床效果，目前，已在疗效化妆品中应用。

药理作用　磷酸吡哆醛和磷酸吡哆胺是B_6的辅酶形式，它在碳水化合物、油脂和蛋白质的新陈代谢中起着重要的作用。维生素B_6是很多酶或辅酶的分子结构的一部分，如原糖磷酸化酶、各种转氨酶、脱羧辅酶和脱氨辅酶，后三种酶或辅酶是蛋白质合成代谢的分解代谢所必需的。

维生素B_6与皮肤的健康关系密切，缺乏维生素B_6，不仅影响到体内机能，同时也影响到皮肤和粘膜的健康，如发生溢脂性皮炎、头皮屑、落屑性皮肤变化。严重者易生湿疹，易受日光灼伤，头发脱落和变白等症状。

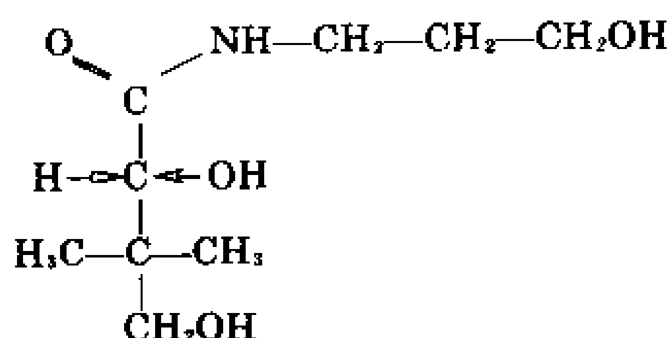
应用　主要用于防治皮肤粗糙、粉刺、日光晒伤、止痒和雪光晒黑。也适用于防治溢脂性皮肤炎症、一般性痤疮，干性溢脂性湿疹和落屑性皮肤等化妆品制剂。可制成膏霜、乳液和醇溶液。一般与其他维生素配合使用。使用浓度一般质量分数为0.1%～1.0%。

市售商品　维生素B_6盐酸盐(北京制药厂、上海第八制药厂)。国外产品：Extropone Biopollin Special 21032661 (Dragoco), Nutritional Yeast T－6361(Universal Foods);Nikkol Pyridoxine Dilaurate, Nikkol pyridoxine dipalmitate,Nikkol pyridoxine tripalmitate(Nikko)。

(2) 泛醇(D－Panthenol)[1,6]

分子式 $C_9H_{19}NO_4$

结构式



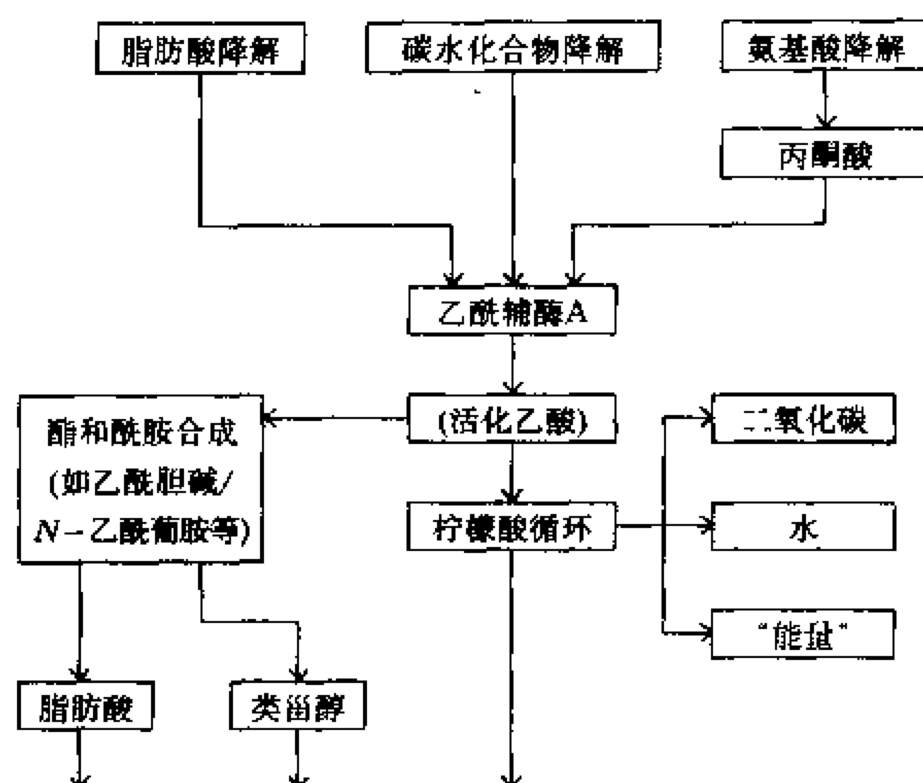
M_r: 205.25

性状 市售泛醇一般为右旋泛醇(即D-Panthenol)，泛醇的消旋体(*dl*-Panthenol)的生理活性只有D-泛醇的一半。市售D-泛醇有三种浓度产品：纯D-泛醇、质量分数为50%和75%泛醇-丙二醇溶液。纯泛醇是无色透明、高粘度、略带吸湿性的液体，长期贮存会有结晶析出。易溶于水、乙醇、甲醇和丙二醇，不溶于油类和脂肪，纯泛醇为高粘度液体，40°C时粘度约为37000mPa·s，配制时较麻烦，质量分数为50%的泛醇-丙二醇混合物粘度较低，使用时较方便。

D-泛醇对大气中的氧和光照是稳定的，对热也较稳定，但过度加热(如70°C以上)会引起外消旋作用，生理活性下降。未开封包装，20°C条件下可保存12个月。泛醇的水溶液最稳定的pH值范围4～7，最佳是pH～6，强酸或强碱的条件下不稳定，偏离上述pH4～7范围会发生水解。市售D-泛醇(D-Panthenol USP)的质量规格(以质量分数计)：含量98.0%～102.0%，旋光率(5%水溶液)+29.0°～+31.5°，折光指数(20°C)1.496～1.502，氨基丙醇含量<1.0%，灼烧残渣<0.1%，水分<1.0%，重金属<10mg/kg。

新陈代谢功能[1,6,10] 泛醇也称原维生素B_5(Provitamin B_5)。它被人体吸收后，泛醇转化为泛酸，泛酸广泛存在于所有活的生物体的细胞内，泛酸是辅酶(Coenzyme A)的重要组成部分，辅酶A是酰基转移酶的辅酶，它含有泛酰巯基乙胺(由泛酸和巯基乙胺单元组成)、焦磷酸和腺苷-3′-磷酸等结构单元，在代谢中起传递酰基的作用。在生物体内辅酶A是由泛酸作为前体合成，辅酶A生物合成过程已被大量研究工作所证实[10]。只有在生物体内，在醇脱氢酶的作用下泛醇才可定量转化为泛酸(有效地维生素)。辅酶A在生物体内是起着关键性作用，在碳水化合物、脂肪酸和某些氨基酸分解时，代谢最初的产物是乙酰辅酶A。乙酰辅酶A将"活化的乙酸"传递到柠檬酸的循环中(即三羧酸循环和氧化呼吸链联系在一起的生物氧化过程)，最后产生二氧化碳、水和能量，此外，还可能将其他基团转化，合成酯类和酰胺，产生类甾醇，重新合成脂肪酸。整个代谢过程如下方框图所示：

Proserpio[10]从分子生物学的角度论述了使用能渗透过皮肤，本身又是参与皮肤生理过程的小分子——生物过程的前驱体作为化妆品和疗效化妆品的功能添加剂[如泛酸和它的衍生物，金合欢醇(faresol)和它的衍生物]，其效果比使用生理过程最终的大分子产物(如部分溶胞产物的巨大分子更有效。这些生理过程的前驱体能透入皮肤和参与各类生理过程，并具有很好的生理活性。一些生物大分子不能渗透入皮层，只锚于皮肤表面，起一定的防护和保持水分的作用。泛醇作为泛酸的前驱体，在生物体的生理过程中是很重要的。



尽管D-泛酸是生物体所必需的营养组分，但由于它广泛存在于各种食物中，人类缺少这类营养的症状较少。泛酸只在血浆中以游离态存在，在细胞上作为辅酶A的组成单元。缺乏泛酸时，皮肤会角化、失去色素、脱皮和糙皮症。在皮肤受伤后，尽管体内辅酶A已足够，皮肤需较高浓度的辅酶A，局部施用泛醇有助于肌体治愈和复原。它对皮肤和眼睛均无刺激，经口LD_{50}(鼠)20g/kg。

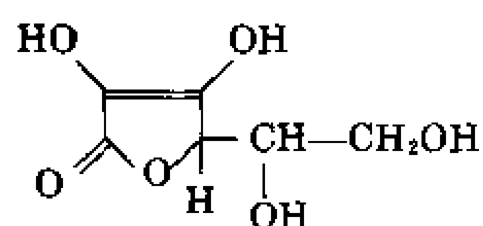
应用　泛醇已较广泛的用于各类化妆品中，在护肤制品方面，大量临床试验已证实：泛醇有助于伤口的治愈，如烧伤、干裂、角膜损伤、溃伤和化脓性皮肤病和过敏性皮炎。在美国和欧洲皮肤药剂市场中，泛醇已成为较主要的组分，它有助于舒缓瘙痒，促进上皮形成，治愈皮肤损伤，对湿疹，日光晒伤、虫咬、婴儿尿布疹都有一定的疗效，并有一定的解毒作用，泛醇是一种良好的渗透性好的润湿剂，可用于各类膏霜和乳液，其用量质量分数为0.5%～5%。唇膏、唇脂和美容化妆品中其用量质量分数为1%～5%。泛醇主要用作护发产品的营养调理剂。它与树脂和蛋白质类调理剂不同，泛醇不会起粒或留下一层厚膜吸附尘埃和污物，它可渗入头发内部，被吸收和保持头发润湿、柔软，并能修复受各类损伤的头发(如电烫、漂白、染发等)。它用作头发营养剂，用于护发素、摩丝、喷头胶、定型乳液和凝胶型制品。对成膜剂有增塑作用，可增强阳离子聚合物的功能。在不清洗制品中的用量质量分数为0.1%～0.5%，用后清洗制品的用量质量分数为2%～5%。在护齿类产品、嗽口液中的用量质量分数为0.2%～1.0%，牙膏中用量质量分数为1.0%～1.5%。

市售商品　D-Panthenol USP, D-Panthonol 50P (BASF);D-Panthenol. D-Panthenol 75L (Roche);DL-Panthenol TK(Tri-K)。

3. 维生素C(Vitamin C, *l*-ascorbicacid)[1]

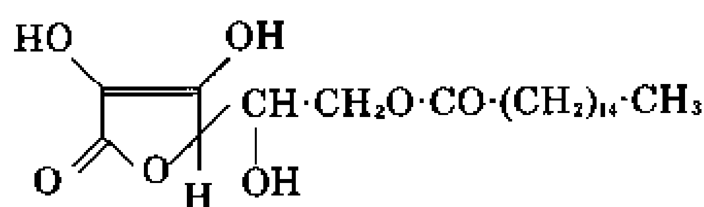
分子式　$C_6H_8O_6$

结构式

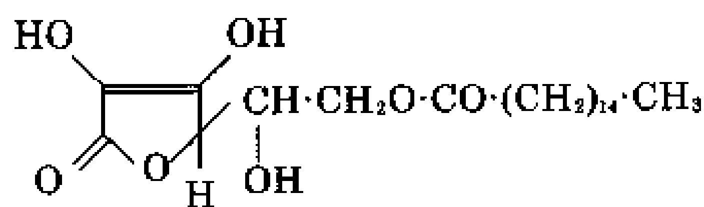


维生素C
(抗坏血酸)

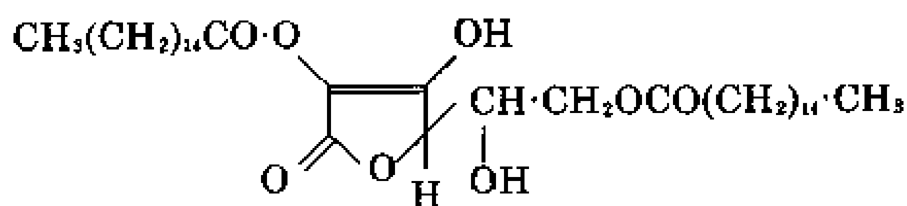
M_r：176.12



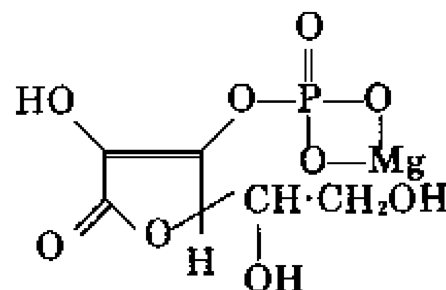
硬脂酸抗坏血酸酯



棕榈酸抗坏血酸酯



二棕榈酸抗坏血酸酯



抗坏血酸磷酸酯镁盐

性状　又名抗坏血酸，白色结晶或晶结性粉末，无臭，味酸，久置色渐变微黄，水溶液显酸性反应。易溶于水，微溶于乙醇，不溶于乙醚和氯仿。我国药典规定：含C_6H_8O不得不少于质量分数为99.0%，熔点190～192°C，熔融时同时分解，灼烧残渣质量分数≤0.1%，重金属含量≤10mg/kg。水溶液有还原性，遇空气或加热都易变质，在酸性溶液较稳定，在碱性溶液中易于氧化失效，氧化剂、光、热、核黄素及微量铜、铁等均能加速其失效。

药理作用　维生素C在生物氧化及还原作用中和细胞呼吸中起重要作用。维生素C参与氨基酸代谢、神经递质的合成、胶原蛋白和组织细胞间质的合成。长期以来，维生素C在皮肤科临床治疗中是用来大量口服，以治肝斑或里尔黑皮症等后天性色素沉着症，起到了明显的效果。维生素C可以抑制皮肤上异常色素的沉着，以及酪氨酸－酪氨酸酶的反应而起到抗酶化作用，此外，还具有使酪氨酸生成的中间体多巴色素还原的作用，阻止了黑色素的产生。

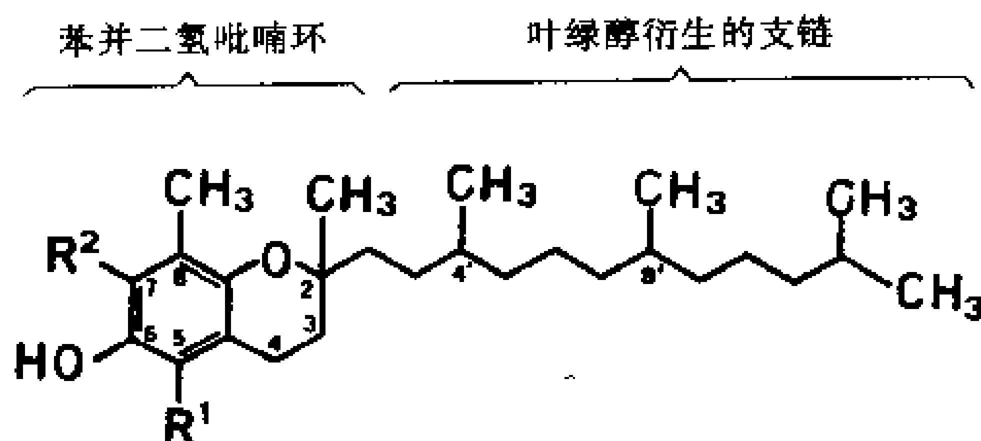
水溶性的维生素C不稳定，不易被皮肤吸收。现已开发了稳定性和皮肤吸收效果都良好的高级脂肪酸酯和磷酸酯之类的衍生物，经临床使用效果已被肯定。维生素C及其酯类有生物共辅因子和抗氧化剂的功能。红斑和晒伤细胞形成的测定证实维生素C可防护紫外辐射的伤害，减少UVB诱发的红斑，对防止UVA对皮肤的伤害也有作用。维生素C是一种预防性光防护剂。经口LD_{50}(大鼠)≥5g/kg，GRAS　(FDA,　§182.5013, 1985)。

应用　化妆品中应用的维生素C衍生物是脂溶性的(见结构式)。它用于膏霜和乳液类制品，具有防治皮肤异常色素沉着，老年斑、雀斑、毛囊性角化、肝斑和黑皮症等功能。一般用量(以质量分数计)：硬脂酸和棕榈酸抗坏血酸酯0.5%～2.0%，二棕榈酸抗坏血酸酯1.0%，抗坏血酸磷酸酯镁盐3.0%。

市售商品　维生素C(北京制药厂、上海第二制药厂、东北制药总厂、河北石家庄制药厂);Ascorbic acid Fine Granular No.6045655(Roch),Ascorbyl Dipalmitate(Nikko), Ascorbyl palmitate (Roch),Ronoxan A (w=25% Ascorbyl palmitate, w=5% $dl-\alpha$ －Tocopherol, w=70% Lecthin)(Roch)。

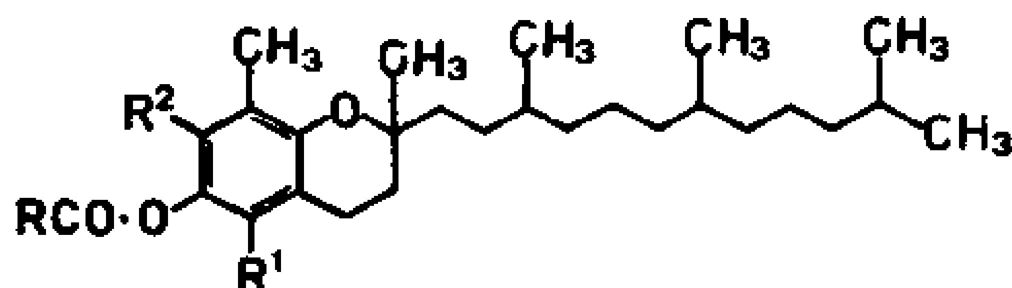
4. 维生素E(Vitamin E)[1,3,4]

结构式



天然维生素E[天然生育酚(natural tocopherols)]

D－生育酚	α	β	γ	δ
R^1	CH_3	CH_3	H	H
R^2	CH_3	H	CH_3	H
生物活性相对比较	100	40	72	40



dl－α－生育酚酯类

R＝CH_3—,*dl*－α－生育酚醋酸酯; R＝（吡啶基）,*dl*－α－生育酚烟酸酯;

R＝$C_{17}H_{31}$—,*dl*－α生育酚亚油酸酯

性状　维生素E也称生育酚(tocopherol),它是一种脂溶性维生素。维生素E有8种,主要是上述结构式所示的4种: α,β,γ,δ－生育酚,其差别只在甲基的数目和位置(见结构式),天然生育酚是它们的混合物。α－生育酚的生物活性最高,市售的全合成α－生育酚及其衍生物是8种可能的立体异构体的等比例混合物。最常见的是*dl*－α－生育酚醋酸酯,它为浅黄色油状液体、实际上无气味。不溶于水,溶于乙醇、脂肪、油脂和碳氢化合物类的溶剂。根据美国药典,其质量指标(以质量分数计): 含$C_{31}H_{52}O_3$应为96.0％～102.0％折光指数(n_{20}^{D})1.494～1.498,酸值≤2,旋光度$E_{1cm}^{1\%}$(无水乙醇溶液)7～9(254nm)和42～45(284nm),游离生育酚≤1％,重金属≤20mg/kg,铅≤10mg/kg,酸性合格,硫酸化灰分≤0.1％。

dl－α－生育酚醋酸酯稳定性比*dl*－α－生育酚高,耐氧和热,但不耐碱和强氧化剂。在未开封容器中可保存2年(25°C)。

生育酯烟酸酯是白色或微黄色蜡脂状结晶,熔点38～41°C,极易溶于丙酮、乙醚、氯仿和苯,稍溶于乙醇,几乎不溶于水,容易混合于化妆品制剂的油相中。

药理作用　维生素E是维持生殖机能的必要因素,是一种抗不妊维生素。经过一系列的研究发现,维生素E对神经系统、内分泌系统、循环系统以及肝脏等组织都有一定的

作用。

维生素E与生物体脂质有密切关系，它不仅可以保护不饱和脂肪酸，还可作为一种抗氧化剂而防止因细胞的损伤或酶失活而引起的脂肪酸氧化物的伤害。生物体内的过氧化脂质是引起组织老化现象的根源。如结构式所示，生育酚有两种结构特征：含有酚类OH基的苯并二氢吡喃环和由叶绿醇衍生的支链。酚类OH基能使维生素E具有很好的抗氧化性和稍具极性；支链的作用是赋予维生素E亲油性，使它倾向于与生物膜的结合，成为生物膜组成部分。这些细胞膜中磷脂的不饱和脂肪酸部分是自由基的主要攻击目标。维生素E不仅具有自由基清除剂的功能，而且，它本身也能俘获激发态的氧原子，防止细胞膜因氧化而受损伤，抵御磷脂酶A、游离脂肪酸和溶血磷脂的作用，稳定细胞膜。当紫外辐射在皮肤诱发产生自由基时，遇到α－生育酚，α－生育酚能发生反应，结束了脂质体自由基的链式反应，并形成稳定能态低的生育酚氧(tocopheroxyl)自由基Toco.这低能态的自由基不能诱发脂质膜新的链式反应；但在其他抗氧化剂作用下，可再生又变为α－生育酚或进一步氧化成稳定的最终产物。α－生育酚可防止人体内过氧化歧化酶(SOD)受UVB和UVA辐射而失活。根据大量的动物试验和临床试验已证实：α－生育酚有延缓光致老化、防晒、抑制日晒红斑、平滑皮肤、减少皮肤皱纹，润肤和消炎等作用。α－生育酚能经皮肤吸收，用C^{14}标识α－生育酚醋酸酯进行的试验证实：它不仅通过毛口、毛囊，还能直接从角质层吸入皮肤内，而在微血管周围具有高的亲和性，它对生发、养发也有临床效果。

α－生育酚烟酸酯能直接作用于血管壁，舒张周围血管、促进脑、皮肤、肌肉的血循环，持久稳定地增加血流量，改进皮肤的微循环，改善发绀时“寒冷的感觉”(Cold Sensation)。

应用　市售商品主要是α－生育酚醋酸酯，它可用于各类护肤、护发、防晒和生发养发制品，其效果是防止皮肤粗糙、皲裂、斑疹、小皱纹、黑斑、黄斑、雀斑、粉刺、日晒、头屑和消除皮肤炎症。对各类脱发症、促进生发和养发都有效果。最近报道[4]一种多功能的表面活性剂生育酚聚氧乙烯醚POE(n)TEs已开始应用，它同时具有α－生育酚的功能和表面活性剂的功能。dl－α－生育酚用作抗氧化剂建议用量(以质量分数计)0.05%～0.20%，护肤霜膏乳液0.5%～5%，香波和护发素1.0%～5.0%，防晒制品1%～5%，唇膏2%～5%，浴用制品0.5%～2%，发胶和发用凝胶0.1%～0.5%。使用最佳pH范围5～7。dl－α－生育酚醋酸酯对人类无毒，对眼睛及皮肤无刺激性，LD_{50}(大鼠，经口)>4g/kg。dl－α－生育酚对人类无毒，具有轻微刺激性。LD_{50}(大鼠、经口)>4g/kg。

α－生育酚烟酸酯建议用量(以质量分数计)0.1%～0.5%，不刺激皮肤和眼睛(兔)，LD_{50}(大鼠，经口)10000mg/kg。

市售商品　维生素E醋酸酯(北京制药厂、广州第四制药厂、上海第八制药厂、江苏无锡第二制药厂、山东青岛植物油厂)；VitaminE Acetate, VitaminE Nicotinate (BASF); dl－α－Tocopheryl Acetate(Roche)。

第二节　激　素　类[12]

激素(hormones)是由人体自身合成的，通过体液或细胞处液将它运送到特定作用部

位，从而引起特殊激动反应(调节控制各种物质代谢或生理功能)的一群微量的有机化合物，因此，也可以把这类化学物质看作生物体内的"化学讯息"。

激素在机体的生命活动中起着重要的作用。按其化学本质可分为三类: (a) 含氮激素(包括蛋白质激素、多肽激素、氨基酸衍生物激素)。 (b) 甾醇类激素。 (c)肪脂酸激素。与皮肤关系较深的激素主要是甾醇类激素(包括雄性激素、雌性激素和皮质类甾醇等)。此外，蛋白质激素和多肽激素也影响皮肤的结构，增加皮肤对甾醇类激素的响应。甾醇类激素均具有甾醇骨架的化学结构:



$C_{17}H_{28}$类甾醇骨架

激素的分泌量随体内外环境的改变而增减，在正常情况下，各种激素的作用是相互平衡的，但任何一种内分泌腺机能发生亢进或减退，就会破坏这种平衡，扰乱正常代谢及生理功能，从而影响机体的正常发育和健康，甚至引起死亡。激素的种类繁多，应用时必须小心的选取合适的品种和用量。若使用不当，会导致严重的副反应，甚至导致癌症。

我国化妆品卫生标准GB7916—87中规定化妆品组分中禁用的物质包括: 孕激素(progestgens)，雌激素类(estrogens)、具有雄激素效应的物质和糖皮质激素类。日本《化妆品的品质基准》的特殊化妆品中含激素化妆品部分规定三种可使用的激素: 雌三醇、雌酮和乙炔基雌三醇，并规定1g该类化妆品中所含的激素总量，对于头部、粘膜或口腔的化妆品以及用于其他部位的化妆品中，含脂肪族低碳一元醇(加入醇仅供溶解)者在200I.U./g以下，其他化妆品要在500I.U./g以下。我国对特殊用途化妆品中激素的使用尚没有明确的规定。疗效化妆品和药品的界线有时是不够明确的。在国外一些化妆品厂家也不断推出一些含激素的疗效化妆品，一般都经过临床疗效试验和安全性试验。此外，不少动植物的提取液也含有各种激素，尽管不是纯的激素，但以动植物提取液的形式添加到化妆品中，并也显示出较好的疗效，如啤酒花具有较强的雌性激素样作用，胎盘提取物也含有雌酮、雌二醇、雌三醇、孕甾酮等多种激素。

表1-11-1列出一些疗效化妆品使用的激素性状和应用。

表 1-11-1　　疗效化妆品使用的激素性状和应用

名　称	结　构　式	性　状	应　用
雄性性激素: 雄酮 (androsterone)		无色、无臭之结晶性粉，熔点184～185°C，不溶于水，可溶于乙醇、乙醚、常使用有机酸酯类	促进表皮发育，助长毛囊、皮脂腺的生长。抑制头发发育，但促进四肢躯干之体毛生长，扩张血管，促进血液流畅

续表

名　称	结 构 式	性　状	应　用
睾酮 (testosterone)		奶白色结晶或结晶性粉末，在空气中稳定，熔点范围153～157°C。不溶于水，1g睾酮可溶于6ml无水乙醇、1ml氯仿、100ml乙醚，可溶于植物油	
卵泡雌激素: 雌酮 (Estrone)		白色小结晶或白至奶白色晶状粉末，无气味，在空气中稳定，260°C熔融。1g雌酮溶于250ml乙醇(15°C)、110ml氯仿，不溶于水，可溶于植物油	卵泡性激素局部用于皮肤表面会被吸收，使表皮再生和水分含量增加，使老化皮肤有所改善，对退化性薄皮症有效，可恢复皮肤弹性减少皱纹。抑制表皮发育，抑制毛囊、皮脂腺生长，促进头发发育，抑制四肢和躯干的体毛生长，扩张血管，促进血液循环。对促进生发和抑制粉刺有一定效果
雌二醇 (Estradiol)		白色或奶白色小结晶性粉末，无臭，无味，有吸湿性，熔点173～179°，1g雌二醇溶于28ml乙醇、435ml氯仿、150ml乙醚，不溶于水	
雌三醇 (Estriol)		白色结晶性粉末，无臭、无味，熔点282°C，不溶于水，溶于乙醇、乙醚、丙酮、氯仿和植物油	激素膏霜中一般7500～10000I.U./28g(1盎司)，醇性生发水1.5～3.0mg/100g醇性生发水治疗粉刺制品可含较高的浓度
乙炔基雌二醇 (Ethinyl Estradiol)		白色至奶白色结晶性粉末，无臭，无味，熔点180～186°C，在142～146°C存在多晶现象。不溶于水，溶于乙醇、氯仿和乙醚	
己烯雌酚 (Diethylstibestrol)		白色结晶性粉末，无臭、无味，难溶于水，溶于乙醇、乙醚、氯仿、脂肪油类和稀碱	

续表

名　称	结构式	性　状	应　用
黄体酮 (Progesterone)		白色至奶白色结晶粉末，无臭、无味，在空气中稳定，熔点126～131°C，在121°C发生多晶转变。不溶于水，稍溶于植物油，溶于乙醇、丙酮和二噁烷	促进毛血管扩张，使血液流畅，应用于冻疮及圆型脱毛症的外用药剂
肾上腺皮质激素	肾上腺皮质激素架骨	各种可的松一般均为白色或微黄色结晶性粉末，无臭、无味，不溶于水，微溶于乙醇	肾上腺激素外用时抗炎症效果是由于毛细血管的收缩作用所致。易被皮肤吸收，用于急、慢性湿疹、瘙痒症及各种皮肤炎症的理疗，一般与各种维生素复配使用，用量约为0.25～2.5mg/100g制剂

化　合　物	C－1,C－2 的结合	C－11 取代基	C－9 取代基
可的松(Cortisone)	单键	=O	—
羟基可的松(Hydrocortisone)	单键	OH	—
脱氢可的松(Prednisone)	双键	=O	—
脱氢皮质甾醇(Prednisolone)	双键	OH	……
氢氟可的松(Fludrocortisone)	双键	OH	dF

第三节　脂　质　体

在制药工业中，脂质体(Liposome)包封的药物微囊已开发和应用比较长久。近年来，通过对生物膜的结构和功能的了解，脂质体制备技术和临床效果评估技术的发展，又重新促进了对脂质体皮肤制剂和脂质体包封药的研究与开发。一些较大的化妆品公司已越来越多地采用药品的标准，以脂质体作为活性物的载体，开发出大量化妆品用的脂质体，并进行了配方研究和安全性试验。Suzaki[13] Lautenschlager[14,15] 和Hayward[16] 等人对脂质体在化妆品中的应用作了较详细的评述。

一、脂质和脂质体[13~21]

脂质(Lipids)包括的范围很广，其化学成分和结构也有很大的差异，它的特性主要是由构成它的碳氢结构成分所决定的。脂类都具有一个共同的特性，即不溶于水，而易溶于

乙醚、氯仿、苯等非极性溶剂中。脂类具有重要的生物学功能，它是构成生物膜的重要物质，几乎细胞所含有的全部磷脂类都集中在生物膜中。

脂类分子常与其他化合物结合在一起，例如糖脂类(glycolipids)含有糖分子和脂分子，脂蛋白类(lipoproteins)含有脂类和蛋白质。这类复合形式的生物分子兼有两种不同化合物的物理和化学性质，具有特殊的生物功能。

脂类可按不同方法分类，比较理想的分类方法是根据构成脂类的主要成分进行分类。根据这种分类方法可将脂类分为复合脂类(Complex Lipids)，包括酰基甘油酯(acyl glycerols)、磷酸甘油酯(phosphglycerides)、鞘脂类(sphingolipids)和蜡(waxes)等；简单脂类(不含结合脂肪酸酯的脂类)，包括萜类(terpenes)、类甾醇类(Steroids)、前列腺素类(prostaglandins)等。其中有些部分前面有关章节已作讨论。

脂质体(Liposomes)是由脂质双分子层形成的脂质膜所构成单层、几层或多层的球形超细的微囊，其直径一般为25～5000nm。用于形成脂质膜的材料称为脂质载体材料。作为药品和化妆品使用的脂质载体材料主要是磷酸甘油酯(简称磷脂)，此外，还有酰基甘油酯和鞘酯类。

二、脂质体生物膜模型

自从1935年Daniell等提出脂蛋白结构模型以来，曾出现过各种其他的模型，但目前为大家所接受的模型是1972年Singer等人[22]提出的膜结构的液态镶嵌式模型(图1－11－1)。这个模型的要点为：(a)膜磷脂排列成双分子层，构成膜的基质。一般情况下，双分子层的外表面是亲水性，其内部是烷基结构部分的亲油性的区域。从细胞结构和功能多样性变化考虑，证明类脂质双层具有明显的可塑造性。脂类的双层是极易变动的结构，双分子层的每一个磷脂分子在此双层的每一个平面内迅速扩散，相邻的脂类体分子可以每秒一百万次的速度交换位置。其结果使双分子层具有流动性、柔韧性、高电阻性及对高极性分子的不通透性。(b)膜蛋白为球蛋白，包埋于基质之中。蛋白质可以从两侧表面嵌人或穿透整个双分子层。蛋白质在基质上的镶嵌状分布并不限制蛋白质分子在基质上横向的移动，膜内的蛋白质在它们起酶催化作用时必须能够迅速地改变其结构。这种镶嵌结构并不是固定不变的，而是处于动态的。

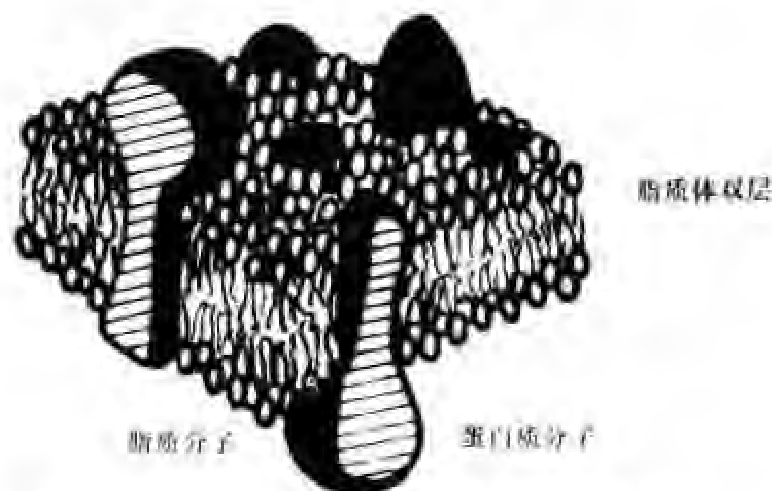


图 1－11－1　膜结构的液态镶嵌式模型

液态镶嵌式模型强调脂质膜的动态特性，这样的动态特性与生物膜中存在的分子品种相适应。并且，通过嵌入蛋白质，双层结构无明显重排的情况下，其运动自由度可酌量选择地改进膜的功能和渗透性。

对于配方工作者来说，膜的动态稳定性的直观的评价很重要的，它关系到脂质体的稳定性。膜的动态特性有利于面对改变环境的活细胞的生存，而这样快速变化对脂质体的稳定性有不利的影响，如脂质体有效组分的损失、脂质体之间的熔融、凝聚和沉淀对脂质体动态特性所产生的不利结果。

从另一角度看，脂质体的动态特性使脂质体能起着靶向性微囊的功能，响应环境特殊变化，能释放出其有效成分。这就是脂质体与大多数微型包囊的静态结构不同之处，也是具有生物膜特性的脂质体的最重要的作用。

膜类脂质可能起的作用包括：控制酶起作用时所需的流动性，通过膜的信息传送，为水和离子的迁移形成孔隙，对酶的反应起着辅助作用(如在前列腺素释放时，作为细胞间信息传送的基质)。

三、脂质体的形成和性质

脂质体的微囊一般具有图1－11－2所示的两亲物(Amphiphiles)双层膜构成的球体。亲油的尾部取向双层的中间排列，极性基团定向至微囊的内部及其外表面，形成脂质双层构成的球体的内和外表面。氘的核磁共振试验显示每个磷脂分子的极性基团紧密地键接着15～25个水分子。

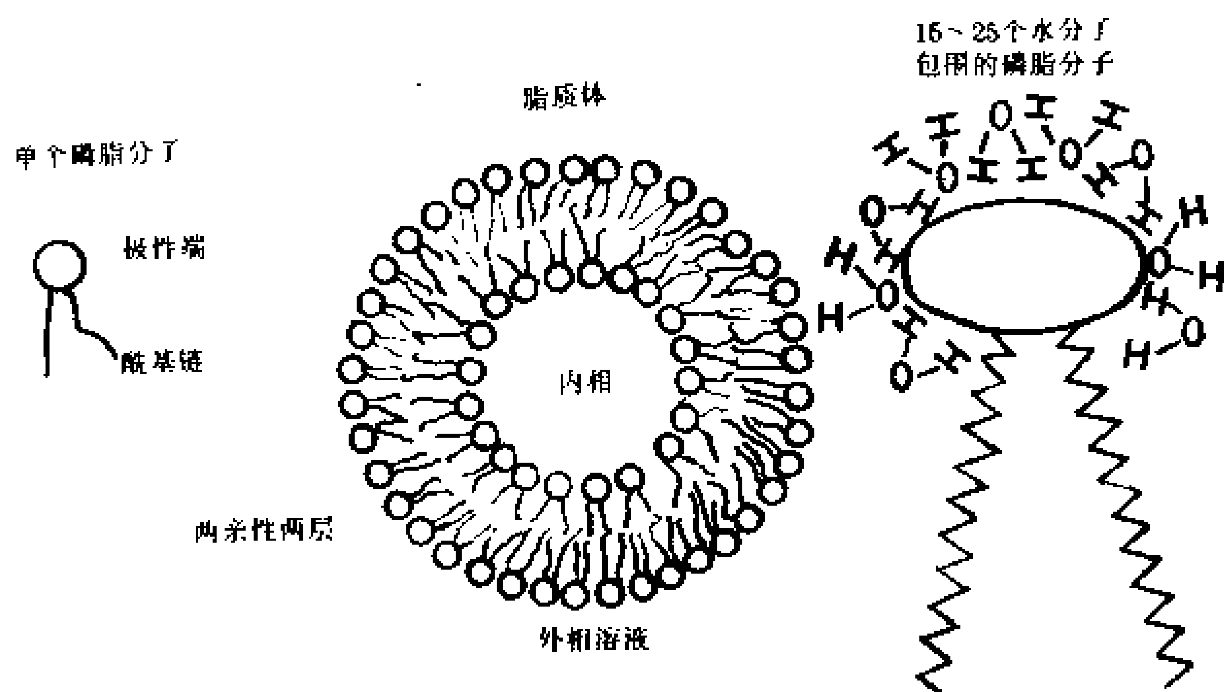


图 1－11－2　脂质体的模型

即使脂质体不含有效组分也远非惰性载体。它们夹带的水至少可分成三部分：外相(即连续相)、与磷脂极性基团键接的相(即"结合水")和内相(即微囊包封的水相)。由于这三个相中水分蒸发都各有其自身的动力学特征，这样使脂质体的保湿性能更为持久。此外，局部涂搽脂质体的脂质组分可用于生物膜形成和修补。

脂质体的形貌和生物化学性质与哺乳动物的细胞膜相似。脂质体双层膜的疏水内层使其对极性溶质不能渗透，水溶解物可有效地被截留在脂质体内部水相中，微囊内的有

效成分脱离脂质体的能力取决于脂质体双层的完整性及有效成分的相对分子质量和极性。

虽然极性溶质不能通过双层脂质体扩散，但水也是极性分子，却可自由出入脂质膜，其机理尚未清楚，因此，脂质体的作用如同一个有效的渗析器，随着双层膜两边溶质的浓度梯度变化而收缩和膨胀。当把脂质体稀释成低渗透性的介质时它能够导致渗透作用消失和有效成分损失。脂质体内部水相中截留能力的稳定性是脂质体完整性的最重要的指标。

虽然，大多数磷脂在分散于水介质时自发形成双分子层，但某些脂质在特殊的条件下可能会形成各种其他的非层型的结构。X射线衍射法测定的结果已证实非双层构型的存在。

温度、离子组成、离子强度、pH值、表面活性剂、聚合作用、光和剪切应力等对脂质体双层结构向非双层结构的相转变都有影响。也就是说，这些因素影响到脂质体在游离状态和在各种介质的完整性、渗透性和稳定性。可能会因这些条件配合不当，引起脂质体的熔融、凝聚和有效物的泄漏等问题，直接影响到脂质体的应用。从另一角度考虑，正确地利用上述因素可设计和制造控制释放、靶向性强的脂质体，例如对温度或pH敏感的可被诱发释放(triggered)的脂质体。

构成脂质体的脂质对脂质体的性质有很大的影响。每一种磷脂可能有其特定的相转变温度T_c。低于T_c，其脂肪酰链处于准结晶排列状态；高于T_c则这些键比较活跃，处于流动状态。相转变温度随脂肪酰链不饱和度的增加和链长的减少而降低。T_c也影响到脂质体配方中凝胶向流体的转变和流变性。

脂质体双层形成的扩散阻挡层的效果完全取决于该脂质组分的物理化学性质。一般，它的渗透性随脂质组分不饱和程度的增加和碳链长度的减少而增加。更准确地说，在相转变温度范围内，随着温度上升，脂肪酰链较活跃，渗透性也增加。

四、脂质体的类型

(一) 按照脂质体的形状和结构分类

按照脂质体的形状和结构可为三种类型，其结构模型如图1－11－3所示：(a)多层脂质体(multilamellar vesicles, MLV)，球径约为0.4～3.5μm之间，有称<5μm，它是多层磷脂双分子层包封的微囊。(b)小单层脂质体(small unilamellar vesicles, SUV)球径范围20～50nm，它是由一层脂质双分子层包封的微囊。(c) 大单层脂质体 (large unilamellar vesicles, LUV)，球径范围0.1～1.0μm，仍是单层状，但包封的体积较大。这三种类型的脂质体的特性比较见表1－11－2。

在容纳聚合物方面，LUV优于其他两类脂质体，较适用于化妆品。SUV和MLV的稳定时优于LUV，加工处理也较方便。在应用时，三者的界限也不是很清楚的，有时三者在一个体系中共存。在低剪切条件下，倾向产生多层脂质体；较高剪切时则产生单层的脂质体。随着球径由小(20～50nm)增大至几微米，脂质体由透明变成半透明，最后呈乳白色的外观。

(二) 按照组成脂质体的脂质(即载体材料)类别不同分类

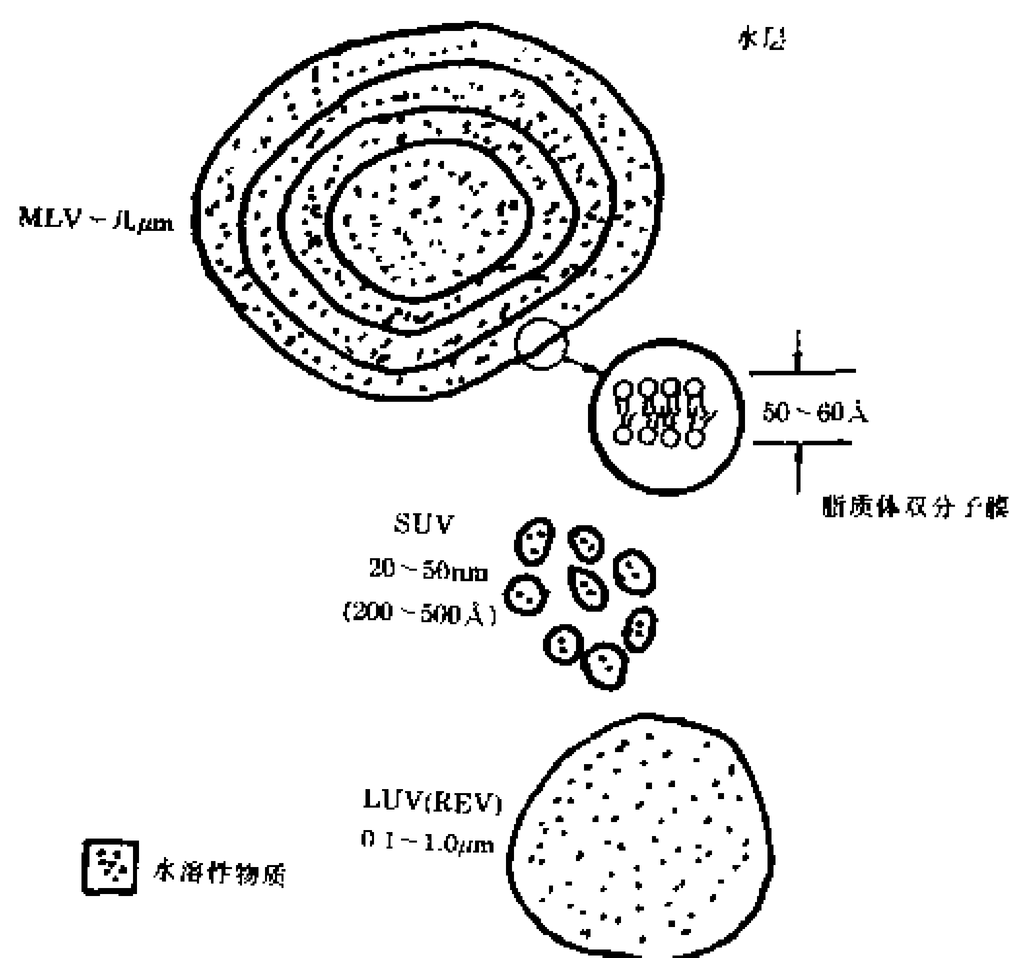


图 1－11－3　各类脂质体模型

表 1-11-2　　各类脂质体的性质

类　型	优　点	缺　点
多层脂质体(MLV)	贮留体积较大,贮留效率高,稳定性较好	形状和大小不均匀,难于容纳聚合物,难于有效地将内容物传送给细胞
小单层脂质体(SUV)	形状和大小均匀(20～50nm)	贮留的有效体积小,难于容纳聚合物,脂质体中容易发生再熔融
大单层脂质体(LUV)	可容纳聚合物,贮留体积大,贮留效率高	大小不均匀

工业脂质体产品的名称是极富有想象力的,但往往也反映了其一定的内涵。按照组成脂质体的脂质类别不同,脂质体可分为:磷脂脂质体(Liposomes)、乙氧基化脂肪醇和合成的直链或支链聚甘油醚组成的脂质体(Niosomes)、鞘脂类脂质体(Sphingosomes,即皮鞘脂质体)和不饱和脂肪酸类脂质体(如Ufasomes)等。

1. 磷脂脂质体(Liposomes)

这类脂质体主要用天然、半合成或合成磷脂作为载体材料组成的脂质体,其主要组成一般是卵磷脂,小部分组成如表1－11－3,根据其脂肪酸组成可分成不饱和的、部分加氢和加氢磷脂。

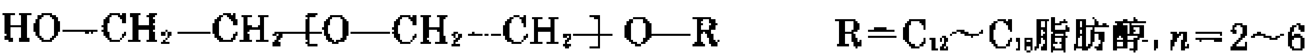
表 1-11-3　　磷脂脂质体的脂质组成

磷脂酰部分	极性首基	名称和通用缩写
	O—CH_2—CH_2—$N(CH_3)_3$	卵磷脂(Lecithin)
	O—CH_2—CH_2—N^+(Me)$_3$	磷脂酰胆碱，PC (Phosphatidylcholin)
	O CH(NH_3^+)(COO^-)	磷脂酰丝氨酸，PS (Phosphatidylserine)
	O—CH_2—CH(OH)—CH_2(OH)	磷脂酰甘油，PG (Phosphatidylglycerol)
	OH	磷脂酸，PA (Phosphatidyl acid)
	O—肌醇环(OH)	磷脂酰肌醇　PI (Phosphatidylinos. tol)
	O—CH_2—CH_2—NH_3^+	磷脂酰乙醇胺，PE (Phosphatidylethanolamine)

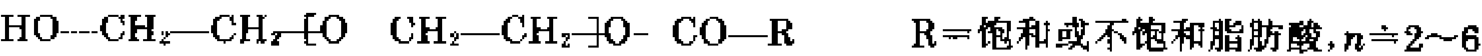
磷脂酰部分是由两个脂肪酸组成(其中一个脂肪酸可以是不饱和脂肪酸，这部分通过酯桥键合成为磷酸甘油酯。尽管脂肪酸的链长(主要是C14、C16和C18)和不饱和程度不同，但其烷基链的亲油性仍保持不变。相反，极性基首部分可以是两性(卵磷脂、胆碱和乙醇胺)、带负电荷(絲氨酸和磷脂酸)和亲水性(肌醇)。

2. 乙氧基化脂肪醇类构成的脂质体(Niosomes)

这类脂质体是由一些非离子表面活性剂制成。主要包括如下结构的非离子表面活性剂:



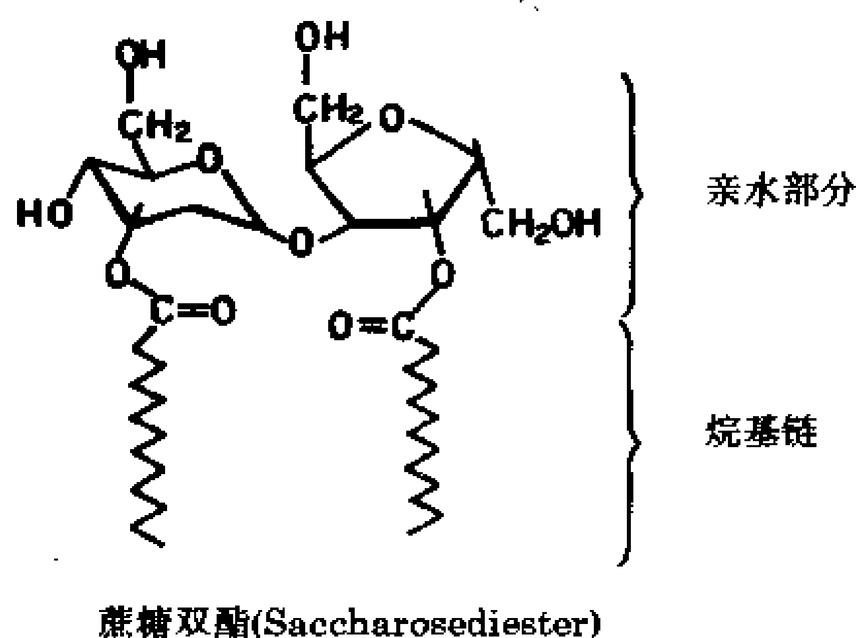
聚氧乙烯烷基醚(Polyoxyethylene alkylether)



聚氧乙烯烷基酯(Polyoxyethlene alkylester)

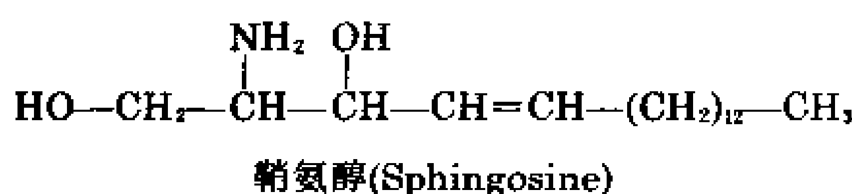
3. 鞘脂类脂质体(Sphingosomes)

鞘脂类是鞘氨醇的化学衍生物，它们的天然衍生物是植物和动物细胞膜的重要组分。在神经组织和脑内含量相当高。主要包括脂肪酰基鞘氨醇、神经酰胺、葡糖苷(脂)酰鞘氨醇

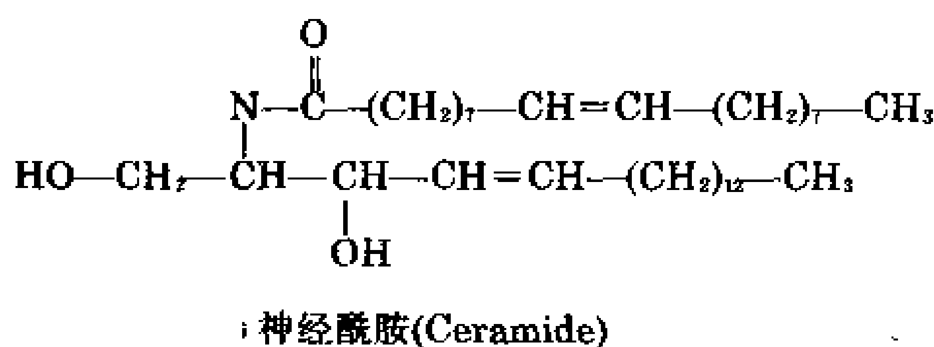


蔗糖双酯(Saccharosediester)

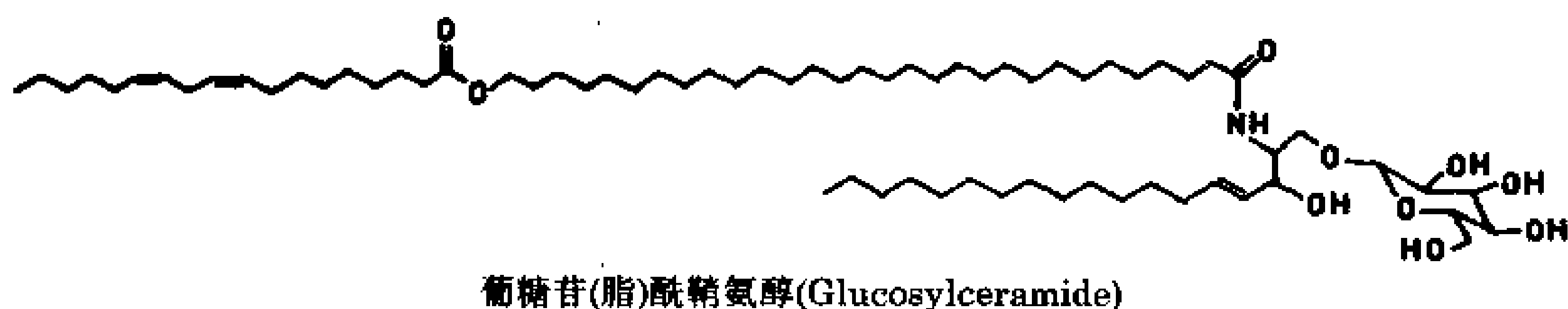
等。其结构式如下:



鞘氨醇(Sphingosine)



神经酰胺(Ceramide)



葡糖苷(脂)酰鞘氨醇(Glucosylceramide)

一般情况下，胆甾醇能稳定脂质体微囊的结构，嵌入离子电荷可能也有助于改善其物理的稳定性。

(三) 不含有效组分和含有效组分的脂质体

含有效组分的脂质体与不含有效组分的脂质体不同之处是它含有治疗皮肤病的或化妆品活性组分。当局部使用时具有磷脂和有效组分的双重效果。所含的有效组分和药物的种类很多，包括各类皮肤药物、维生素、胶原和蛋白质、必须的脂肪酸、防晒剂、晒黑剂、动物和植物提取液等。

含有效组分的脂质体的作用不只是一般脂质体作用和有效组分作用的简单加和。由于有效组分是包封在脂质体微囊的内相，脂质体双分子层起着控制释放的作用，增加了有效成分的靶向性，成为有效组分载体和传输媒介。

不含有效组分的脂体对皮肤的作用与普通润湿剂不同。普通润湿剂主要通过形成不透气的油膜或吸湿性来保持皮肤表面的水分;而脂质体是通过维持和复原脂质双层,如同具有呼吸活性的"雨衣"的作用,调节皮肤的润湿程度。脂质对皮肤的可能作用如图1-11-4所示。

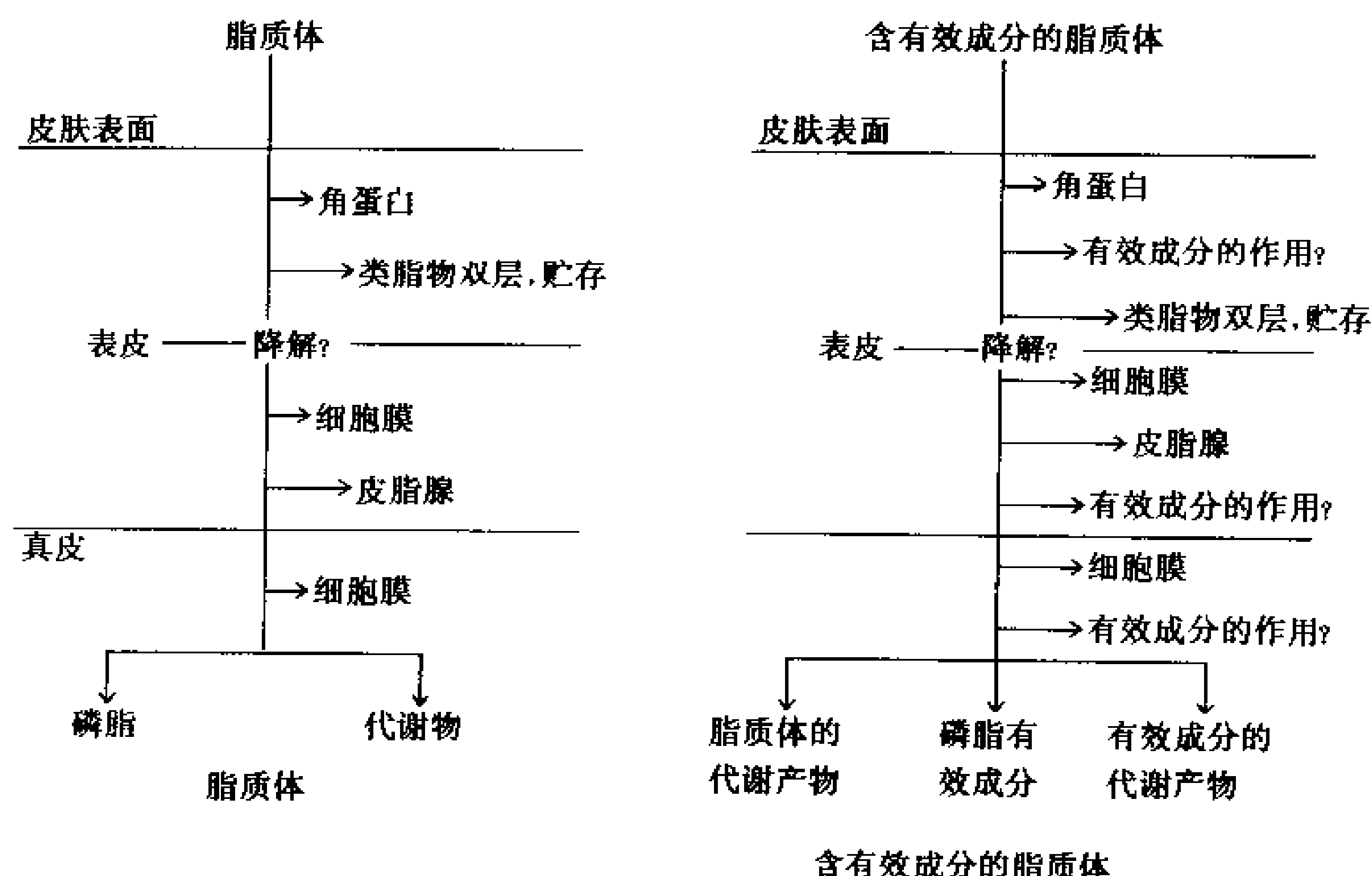


图 1-11-4 脂质体对皮肤的可能作用(示意图)

脂质体对皮肤的作用可能有下列三个方面:

① 磷脂与角蛋白的反应和脂质双层的沉积

当磷脂类的脂质体涂于皮肤表面后,磷脂轻度地键合到角质层的角蛋白上,使皮肤感到舒畅。这一层膜使皮肤表面具有亲油性。这种膜不能用水除去,只能慢慢地用洗涤剂洗净。由于这种微的封闭作用,降低了透过皮肤的水分损失,提高了皮肤作为阻挡层的功能。

磷脂与角蛋白亲合力较强,易引起一些脂质体的破坏。这种较强的相互作用,同样在皮肤角质层的脂质体双层可能会出现同样的情况。角蛋白脂质体形成一些络合双层作为"细胞间胶质"。这些细胞间胶质起着重要的阻挡作用,并对透过皮肤的水分损失有不均衡的影响,象具有呼吸活性一样,可调节皮肤的水分损失。

② 脂质体中未键接的磷脂可能进入更深的皮层

在这里,细胞膜的磷脂起源物又重新粘结起来,细胞膜又会很快地把它们吸收,使细胞膜流态化。已确认含亚油酸和α-亚油酸的多元不饱和植物磷脂能增加膜的流动性和渗透性以及细胞的代谢作用。

③ 在多元不饱和磷脂中化学键合的亚油酸可增强皮脂腺的功能

被吸收至角质层的磷脂部分水解产生一些游离的亚油酸,它会被分布于表皮中。人体不仅能利用必须的脂肪酸作为氧化降解的能源,而且,还可进一步合成高度不饱和的脂

肪酸。

此外，鞘磷脂的组成与角质层的脂质极相近，将它们外用可以恢复疲劳皮肤的原有功能。

含有效组分的脂质体的有效组分贮存在脂质体内部水相中(水溶性物质)，也存在于膜中(亲油和两亲性物质)，也是通过上述相似的过程对皮肤作用，被载带和传输的有效组分在角质层、表皮或真皮都会起作用，还会产生一些代谢产物，其作用深度变化很大。

五、脂质体的制备方法和配方的一般概念

(一) 脂质体的制备方法[13]

文献报道的脂质体制备方法很多，比较有名的方法包括：旋涡分散法(Vortexing)、超声分散法(sonication)、预制泡囊法(prevesicle)、乙醚浸渍法(ether-infusion),反相蒸发法(reverse-phase evaporation)、乙醇 喷射法(ethanol-injection)、钙离子诱导融合法(calcium-induced fusion)和胆酸盐移除法(cholate-removal)。

脂质体的直径为15～3500nm，其壳层的层数、囊径的大小及其分布都不同。组成脂质体的脂质和有效物成分也变化较大，不同类型的脂质体可由不同的方法制备。一般都包括下列主要步骤：(a)脂质体原料的水合和非均质泡囊的形成。(b)使泡囊均化。(c)将脂质体泡囊分离或分散到某种介质中。

旋涡分散法和均质器是较通用的方法。先在低剪切混合的条件下，制得较大的多层脂质体，再根据需要进一步加工成所需大小囊径的均匀的脂质体。

超声分散法可形成50nm左右的密合型小脂质体，整个系统可呈透明凝胶状的溶液，此法简单易行，对载体材料无特别要求，但包封率很低，一般只有01.%～1%。

乙醚浸渍法、反相蒸发法和乙醇-喷射法等都是将组成脂质体的原料溶于有机溶剂中，形成泡囊后，再除去溶剂，最后分离出产品。这类方法适用于干粉状的微囊，易于工业化生产。有机溶剂干喷法制造含有效物(如酵母，抗菌剂、弹性蛋白多酞和芦荟等)和磷酯酰丝氨酸、鞘磷脂及豆卵磷脂的脂质体已工业化[23]。这类使用有机溶剂的方法最大的问题是最终产物中有机溶剂的残留引起的安全问题，因为完全排除有机溶剂，在生产实际中是很困难和耗资的。

钙离子诱导融合法也是较有实用价值的方法(图1-11-5)[24]。一般，先制备磷脂或卵磷脂的小单层或多层脂质体，然后，加入钙离子(约0.1g$CaCl_2$/100g脂质体)，诱发脂质体融合，开始为碟形，再变为板状，最后卷曲成蜗牛壳形圆筒，然后，添加EDTA络合剂(0.35gEDTA-Na_2/100g脂质体)，除去钙离子，即产生大单层脂质体。球径在0.2～1.0μm之间，收率可达10%。

(二) 脂质体配方的一般概念

1. 脂质体配方设计应考虑的参数

根据脂质体的物理和化学性质，在设计配方时应考虑到下列因素：化学组成(脂类和有效组分)、泡囊的平均大小和球径分布、层状性能(多层、数层或单层)、形状(球形、聚集体、推进器形)、表面电荷、相转变温度、临界胶束浓度、各试剂嵌入的部位(泡囊内、膜内

或泡囊外)、各试剂的类别(亲水、两亲和亲油)、贮存容量和均匀性等。要全面照顾到以上各方面是不可能的，只能根据产品要求满足部分参数，最终还需通过实际应用效果检验。

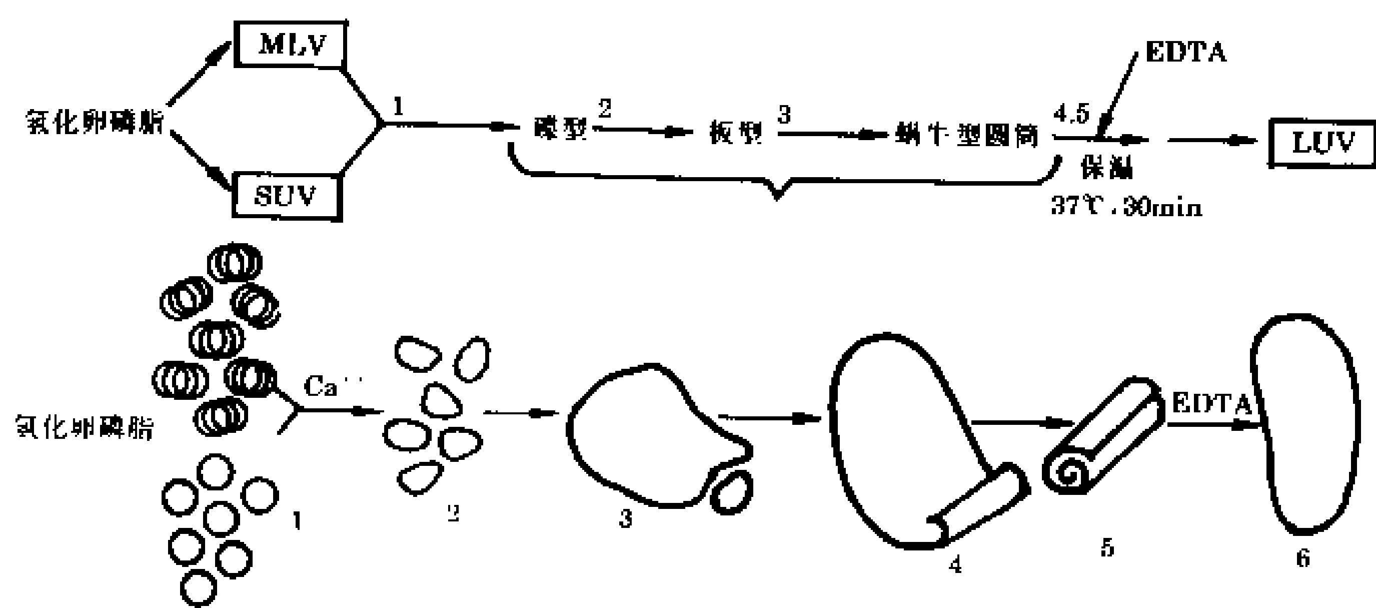


图 1－11－5　钙离子诱导融合法制备大单层脂质体的流程示意图(两图的数字表示相同的阶段)

2. 脂质体产品评价时必须考虑的各种性质

脂质体主要应用于药物，疗效化妆品和一般化妆品，它的性能好坏、配伍性和效能与使用环境有关。在评价脂质体产品时必须考虑的因素包括：化学组成(组成中脂质的类别和有效物)、物理性质(粘度和流变性)、化学和物理的稳定性(抗氧化、热稳定性和光稳定性)、与其他组分的相容性(与基体介质和其他添加剂)、脂质体或其他组分进入皮肤的渗透性、作为药品或化妆品的作用和效能、使用剂量、与传统配方的比较和广告宣传等。一种脂质体能否在某一种基质中稳定存在是首要的问题。

3. 脂质体的稳定性和安全性

脂质体的稳定性包括化学稳定性、热和光稳定性。化学稳定性与脂质体组成中的脂质类别和结构基团有关。含有聚氧乙烯脂肪醇(如niosomes)的分子结构中含有醚键，因此，对水解是极为惰性的，这与配方的pH值无关。相反，磷脂的脂质体内于含有酯键，在$pH<5$和$pH>8$时极易水解，但由于皮肤pH值为6～7，在一般皮肤制剂中问题并不大。

天然磷脂和油脂对氧化作用较敏感，易被氧化，可配入维生素E、维生素C、维生素A以及它们的衍生物，可单独加入或混合加入均可。也可添加丁羟基茴香醚(BHA)和丁羟基甲苯(BHT)等合成抗氧化剂。

脂质体分散液的配方要受到与配方中其他组分相容性的限制，在这方面，重要的组分有各种表面活性剂、乙醇、丙二醇和乳液组分。表面活性剂对脂质体有极大的影响，它会参与双分子层的形成，影响到胶束的形成，改变脂质体的稳定性。基于这一原因，无法将脂质体配入液体皂或香波中。一些脂质体对乙醇和丙二醇相对稳定，可以加入质量分数为10%～20%乙醇或5%～10%丙二醇作为防腐添加剂，可保存质量分数为5%～10%高浓度脂质体的分散液。在脂质体生成后，加入配方的组成和添加剂对其作用应极小或没有影响，这些组成和添加剂对配方也是必需的，如防腐剂、香精和芳香油、粘度调节剂和未被包封的活性组分。如果在脂质体形成后加入高相对分子质量多价物质，它们对脂质体的渗透

作用和传递性会有不利的影响。此外，一些溶剂会使被包封的活性物变性，如一些有机溶剂会使胎盘提取液变性。

脂质体的双分子层的脂质的相转变温度T_c对脂质体的热稳定性有较大的作用。一般的稳定剂包括：蓖麻油、豆油、蛋氨酸、丝氨酸、胆甾醇、植物甾醇、酪蛋白、单甘油酯和双甘油酯等。

磷脂结构内如存在光敏性的基团，在光的作用下，脂质体磷脂会发生聚合作用。具有这种功能的基团有丙烯酰基、甲基丙烯酰基、丁二烯基、乙烯基、马来酸、巯基和丁二炔基。由丁二炔基磷脂形成的脂质体在受紫外线的激发聚合后其结构不变，聚合后的渗透性随着沿酰键上可聚合部分的位置不同而功能发生变化。

脂质体的安全性包括脂质体原料的安全性和有效物的安全性。大多数实践经验表明，天然磷脂制得的脂质体原料，已以非脂质体的形式大量用于食品、减肥食品、化妆品和制药工业，允许口服、局部施用和静脉注射。未见有副作用。

脂质体包封的有效物的剂量应根据有关的药物和化妆品法规的规定，在其最大允许用量范围内。但由于脂质体中的磷脂可增加这些有效物的渗透性和靶向性，所以，含有脂质体配方中有效物的剂量应重新评估，并进行安全性试验。

六、脂质体在化妆品和皮肤制剂中的应用

近年来，由于脂质体稳定性的改进，脂质体已开始在化妆品和皮肤制剂中获得较广泛的应用，含有各类有效物的脂质体已在市场出售。一些复合的脂质体(如软骨素－4－硫酸盐作膜的稳定剂)被利用作为控制释放有效物的载体(如Bioetica公司的Bioetica Liposomes)。脂质体在药剂和化妆品制剂中的作用主要有：用作药品和化妆品活性组分的传送体系，增加药效和化妆品的效果；贮存和保护活性组分(特别是易受氧化和对外界敏感的活性组分)，保持其活性，使用时可控制释放；脂质组分(非活性组分)本身的作用。表1－11－4和表1－11－5列出一些国外公司出售化妆品用的脂质体的组成和特性。

脂质体可看作是被稳定的胶束，任何对胶束有影响的物质都会影响到含脂质体配方的稳定性。在使用脂质体时，可参考供应商提供的一些有关配伍方面的信息，但必需进行配方试验，以确保其制品的稳定性。其中，表面活性剂对脂质体稳定性的影响最大，如十六醇磷酸酯、PEG－1500硬脂酸酯、乙氧基化蓖麻油(Cremophor RH40)、吐温－60、壬基酚聚氧乙稀(9～10)醚(即OP－10)等约在质量分数为0.5％浓度时就会破坏脂质体。防腐剂凯松－CG(Kathon CG)在质量分数为0.05％时也会破坏脂质体。二价阳离子如Ca^{2+}和Mg^{2+}等以及某些香料对脂质体稳定性影响也较大。

一些可与脂质体配伍的物质也有一定的配伍稳定范围，现将这些物质(配伍稳定范围，含量均指质量分数)分列如下：

凝胶类物质　Carbopol 940和1342(≤0.3％)，羟甲基纤维素(在1.2％)，水溶性胶体Lubrajel(在30％)，黄原胶(≤0.4％)。

脂肪类物质　矿物油脂(在1.5％)，轻质矿物油(≤5％)，十六醇(≤1.5％)，癸酸/辛酸三甘油酯(≤2％)，二甲基硅氧烷(在6％)。

防腐剂类　尼泊金酯类(在0.2％)，山梨酸钾(在0.1％)，咪唑烷基脲(在0.5％)，2－溴－2

表 1-11-4 Brookosome系列磷脂类脂质体

组成物CTFA名或建议名称	类型	被包封的活性物	活性物含量 w/%	脂质含量 w/%	pH范围	球径/nm (最大值)	粘度/mPa·s (最大值)	商品名 Brookosome－
活酶细胞衍生物和磷脂(Live Yeast Cell Derivative and Phospholipids)(A)[1]	分散液	活酶细胞衍生物	5.0	5	4.5～6.5	200	50	TRF
磷脂和过氧化歧化酶(Phospholipids and Superoxid Dismutase)(A)	分散液	过氧化歧化酶	1.0	5	4.0～6.0	200	50	SOD
角鲨烷和磷脂(Squalane and Phospholipids)(A)	乳液	角鲨烷	10.0	10	4.5～6.5	300	50	S
尿素和磷脂(Urea and Phospholipids)(A)	分散液	尿素	20.0	10	5.0～7.0	150	50	U
芦荟胶和磷脂(Aloe Vera Gel and Phospholipids)(A)	分散液	芦荟胶	90.0	10	4.5～6.5	200	50	V
泛醇和磷脂(Panthenol and Phospholipids)(A)	分散液	*dl*－泛醇	10.0	10	4.5～6.5	150	50	P
磷脂和尿囊素(Phospholipids and Allaution)(A)	分散液	尿囊素	0.4	10	4.5～6.5	200	50	A
磷脂和生育酚醋酸酯(Phospholipids and Tocopherol Acetate)(A)	乳液	维生素E醋酸酯	1.0	10	5.0～7.0	300	50	E
磷脂(Phospholipids)(A)	分散液	水	0.0	10	4.5～6.5	150	50	MT
磷脂和马粟树、洋春藤及墨角藻提取物(Phospholipids and Horsechestnut, Ivy and Fucus Extracts)(A)	分散液	马粟树、洋春藤、墨角藻提取物	1.0	8	4.5～6.5	150	50	FIH
磷脂和棕榈酸视黄酯(Phospholipids and Retinyl Palmitate)(A)	乳液	维生素A棕榈酸酯	5.0	10	5.0～7.0	300	50	RP
磷脂和脑磷脂(Phospholipids and Brain Lipids)	分散液	脑磷脂提取液	2.0	10	4.5～6.0	300	50	GSL
磷脂和富赖氨酸血清蛋白(Phospholipids and High Lgsine Serum Protein)	分散液	赖氨酸和血清蛋白	5.0	10	4.5～6.5	300	50	SERUM
磷脂和粘多糖(Phospholipids and Mucopolysaccharides)(A)	分散液	葡糖胺聚葡糖	0.5	5	4.5～7.5	150	50	MPS
磷脂和马尾草、没药树、葵花及麦芽提取液(Phospholipids and Horsetail, Myrrh, Sunflower, Wheatgerm Extract)(A)	分散液	马尾草、没药树、葵花和麦芽提取液	1.0	10	4.5～6.5	150	50	HERBAL

注：① (A)：为CTFA名，其余为公司建议名称

续表

组成物CTFA名或建议名称	类型	被包封的活性物	活性物含量 w/%	脂质含量 w/%	pH范围	球径/nm (最大值)	粘度/mPa·s (最大值)	商品名 Broo-kosome-
磷脂和月见草油(Phospholipids and Evering Primoroseoil)	乳液	月见草油	5.0	10	4.5~6.5	300	50	EPO
磷脂和透明质酸钠(Phospholipids and Sodium Hyaluronate)(A)	分散液	透明质酸	0.1	10	4.5~7.5	150	50	H
磷脂和蜂皇浆(Phospholipids and Royal Jelly)	分散液	蜂皇浆	10.0	10	4.0~6.0	300	50	RJ
磷脂和磷糖蛋白(Phospholipids and Phosphogly coproteins) (A)	分散液	磷糖蛋白	2.0	10	4.5~6.5	200	50	BIOPHOS
磷脂和脾脏提取物(Phospholipids and spleen Extract)	分散液	脾脏提取物	0.5	5	4.5~6.5	150	50	SE
磷脂和胸腺提取物(Phospholipids and Thymus Extract)	分散液	胸腺提取物	0.5	5	4.5~6.5	150	50	TE
磷脂和可溶胶原(Phospholipids and Soluble Collagen)	分散液	可溶性胶原	0.1	10	4.5~6.5	200	50	SC
磷脂和甲氧基肉桂酸辛酯(Phospholipids and Octyl Methoxy Cinnamate)	分散液	紫外线吸收剂	10.0	10	4.5~6.5	200	50	UV
磷脂和二羟基丙酮(Phospholipids and Dihydroxyacetone)	分散液	二羟基丙酮	10.0	10	4.5~6.5	150	50	DHA
磷脂和晒黑加速剂(Phospholipids and Tanning Accelerators)	分散液	晒黑加速剂	10.0	10	4.5~6.5	300	50	TA
磷脂和必需脂肪酸(Phospholipids and Essential Fatty Acids)	分散液	必须的脂肪酸	1.0	10	4.5~6.5	300	50	EFA
磷脂和维生素C(Phospholipids and Vitamin C)	分散液	维生素C	0.1	10	4.5~6.5	200	50	C
磷脂和植物细胞油(Phospholipids and Plant Cell Oil)	乳液	植物细胞油	5.0	10	4.5~6.5	300	50	PLANELL
磷脂和β-胡萝卜素(Phospholipids and Beta Caro tene)	乳液	β-胡萝卜素	0.01	10	4.5~6.5	300	50	BC
磷脂和1：3β-葡聚糖(Phospholipids and Poly 1：3 beta Glucan)	分散液	1：3β-葡聚糖	0.5	10	4.5~6.5	200	50	MSF
磷脂和全氟聚甲基异丙醚(Phospholipids and Perfluropolymethylisopropyl Ether)	乳液	全氟聚甲基异丙醚	1.0	10	4.5~6.5	300	50	F

表 1-11-5　　国外市售的脂质体

组成物名称	性质和应用	商品名(厂家)
磷脂和多羟基化合物、氨基酸、糖类	由氢化卵磷脂、多羟基化合物、氨基酸和糖类组成。主要用作保湿剂	Aquasome LA(Nikko Chemicals)
磷脂和多羟基化合物	由氢化卵磷脂和多羟基化合物组成 主要用作保湿剂	Aquasome BH(Nikko Chemicals)
磷脂和脾脏提取物	由氢化卵磷脂和脾脏提取液 (RevitalinP)组成。有活化细胞的作用	Aquasome RP (Nikko Chemicals)
磷脂和维生素E	由氢化卵磷脂和维生素E组成，能阻止过氧化脂质的生成，清除自由基	Aquasome VE (Nikko Chemicals)
磷脂和维生素A	由氢化卵磷脂和维生素A组成。有活化细胞的作用	Aquasome VA (Nikko Chemicals)
磷脂和二、三、四聚茶儿素(Catachins)	由白矢车菊苷元(维生素C_2)植物脂质和磷脂组成。具有抗促弹性组织离解的作用，用作抗氧化剂和自由基清除剂	Leucocyanidins Phgtosome (Lipochemical Indena SpA)
磷脂和七叶皂角苷及β-谷甾醇	含磷脂、七叶皂角苷和β-谷甾醇植物脂质。抗水肿和具有充血活性，用于护肤品	Escin β sitosterol Phytosome (Lipo Chemicals)
磷脂和银杏类黄酮	有活血、抗刺激的作用，用于护肤品和抗蜂窝组织制剂	Ginkgo Bilba Phytosome (Lipo Chemicals/Indena SpA)
磷脂和18-β 甘草亭酸	含磷脂和18-β-甘草亭酸植物脂质，抗刺激剂，防治皮肤粗糙和炎症，用于护肤品	18 β-Glycyrrhetinic Acid Phytosome(Lipo Chemicals)
磷脂和丝素苷	水分散的植物复合提取液。有活血作用，用于护肤品，抗蜂窝组织药剂	Sericoside Phyto seme (Lipo Chemicals)
磷脂和水飞蓟素皂角苷	抗氧化剂和自由基清除剂，用于护肤品	Silymarin Saponins (Lipo Chemicals)
磷脂和积雪草三萜烯	含磷脂和积雪草三萜烯植物脂质。有活血作用，用于护肤品	Centella Phytosome (Lipo Chemicals/Indena SpA)
磷脂和阿米芹提取液	含磷脂和阿米芹提取液。有活血作用，用于护肤和护发产品	Visnadex(Lipo Chemicals/Indena SpA)
糖磷脂、磷脂、胆甾醇和聚乙基丙烯酸酯/甲基丙烯酸甲酯	含神经酰胺的纳米级大小的微囊。有控制释放活性，用于干性、粗糙和敏感皮肤护理，还用于抗衰老、防晒和护发制品	Nano-Elespher Ceramides (Laboratoires Serobiologiques)
蛋黄卵磷脂、脱网状组织胶原、软骨素-4-硫酸酯	含蛋黄卵磷脂(以质量分数计，下同)2%，脱网状组织胶原0.2%，软骨素-4-硫酸酯0.05%，防腐剂(Phenonip)0.5%，丙二醇15%和提取物。对皮肤渗透性好，有保湿作用，控制释放活性，稳定性好，使用安全	Bioetica Liposomes (Bioetica,Inc.)
磷脂、小牛的胸腺肽和小牛脾脏提取物	一种防老化的脂质体，促进皮肤的天然防御能力，增进细胞与氧的结合力，促进代谢和废物的清除，使皮肤表面平滑并调整其组织。用量质量分数为5%~30%	Liposome PV(Sederma)

续表

组成物名称	性质和应用	商品名(厂家)
磷脂、从猪脑中提取的生长因子、从牛胚胎皮肤提取的生长因子	一种抗老化的脂质体，有抗皱和使皮肤结构复原的作用，用量质量分数为5%～30%	Liposome AA(Sederma)
磷脂、维生素E和8－羟基黄嘌呤	抗自由基脂质体，捕集自由基，减缓老化过程，防止日光的晒伤和环境对皮肤的伤害	Vitasome(Sederma)
磷脂、L－肉毒碱、咖啡因和茶碱、从十二指肠提取的粘多糖和牛的蛋白质复合物	有使体态苗条作用的脂质体。减少过量的脂质，增进皮肤的坚牢度、柔软性和活力	Liposome CFT (Sederma)
磷脂、小牛胸腺中提取的生长因子、小牛胚胎皮肤提取肽类生长因子、结缔组织中提取的粘多糖、含硫氨基酸	一种含头发生长促进剂的脂质体。能调节皮脂溢的流出，并能再活化毛球细胞，而促进头发正常生长	Trichosome(Sederma)
磷脂、牛油树脂未皂化物、玉米的未皂化物	能使皮肤柔软，并有抗炎作用，防止因长期日晒所引起的红斑，缓解炎症(红斑，水肿和皮肤刺激等)	Liposome"Unsapo"KM(Sederma)
磷脂、L－肉毒碱、辅酶Q10(泛醌)	对细胞有较强激励作用，增加细胞的能量，防止细胞老化，并有自由基清除剂的活性	Energisome(Sederma)

－硝基丙烷－1,3－二醇(在0.05%)，防腐剂Euxyl K 400(在0.14%)。

醇和多元醇类　乙醇(≤20%)，甘油(在40%)，乙二醇(在40%)，PEG－8(在0.5%)。

其他物质　EDTA－Na_2(在0.1%)，苯酮(≤10%)，泛醇(≤0.5%)，三乙醇胺(在0.3%)，乙基－2－已基甲氧基肉桂酸酯(≤0.05%)。

脂质体在添加时，应避免激烈的搅拌混合，最好在最后阶段加入。温度超过50℃将会引起脂质体结构的破坏，在低于40℃时添加较安全，故建议的贮存温度为0～25℃。阳光也会使磷脂变黑，产品中最好是含紫外剂吸收剂，包装最好是乳白色。脂质体产品在40℃下稳定保存3个月，二次冷冻－熔化循环粒子的大小不变化，可认为该产品是稳定的。

第四节　植物提取物[25～49]

远在数千年以前，人类在同自然作斗争的过程中，就发现了许多能治病的药物；并在实践中积累了丰富的医药知识。药物的类别包括植物、动物和矿物等，其中植物类占大多数。这些记载药物的书籍称为"本草"(herbals)，学科称为本草学。现代天然药物就是在本草医学的基础上发展起来的，其中包括：我国的中草药、印度寿命吠陀经(Ajur Veda)记载的药物、古埃及的草药、美洲印第安人的草药和欧洲民间流传的医药，同时还有草药医生和植物药医生的经验以及芳香治疗法(aromatherapy)。

这些天然药物用于皮肤创伤、疾病的治疗和美容化妆也有较长的历史。古代宫廷贵族阶层，为了保持青春和美貌，使用各种药物化妆品，如我国医学古籍《千金要方》辟有"面药"专章，《外台秘要》列有美容专卷，它们都收入了面脂、手膏和口脂(唇膏)等药物化妆品的配方和制备方法。李时珍编著的《本草纲目》也收集了历代美容药方。然面，这些植物药在皮肤药物、疗效化妆品和化妆品的应用方面主要是建立在经验的基础上，如使用全植物或植物某一部位的干粉和水浸或乙醇提取液，对其有效成分和药效缺乏较深入确切的了解。甚至认为中草药已长期使用，绝对安全无毒，忽视了中草药除了疗效外，还可能有慢性的副反应和毒性。由于一般植物药与一般药物不同，有时需经历几天或几周才生效，而副反应和毒性也是这样，所以，对植物药的药效和副反应的评价也应慎重。要避免滥用和误用。用这些药物制成的产品必须经过认真的临床试验才可投放市场。

从70年代开始，在全世界掀起了一股回归自然的潮流("绿色世纪")，与天然食品潮流相平行的"天然化妆品热"也逐步形成，消费者更着重于环境保护和生态平衡，对化妆品的要求更倾向于它的真正的功能。不少化妆品厂商都大力发展动植物成分为配料的化妆品，一些化妆品原料生产厂商也利用各种现代化先进的方法和技术，制备和纯化各种植物提取物，分离出其中的有效成分。国外一些公司(如Meer, Alban Muller international, Active Organics, Inc 和Induchem等)已生产近400种各类植物提取物供制药、化妆品和食品使用。每年都有近百篇有关文献和专利发表。

一、植物提取物的主要有效成分和功能

植物药中所含的成分十分复杂，一般可分为：(a) 有效成分，指起主要药效的物质，如生物碱、苷类、挥发油等。(b) 辅助成分，指本身没有特殊疗效，但能增强或缓和有效成分作用的物质，如皂苷，它有加溶和促进有效成分吸收的作用。(c) 无效组分，指本身无效，甚至是有害的成分，这些组分往往会影响溶剂的提取效能、制剂的稳定性、外观以至药效。(d) 组织物，是指构成植物的细胞或其他不溶物，如纤维素、木质素等。

在植物生长过程中进行了一系列的新陈代谢生化过程，形成和积累了各种各样的化学物质，这些物质构成了植物的化学成分。植物提取物很复杂，化学成分种类也很多，不同部位的成分有差别。一般植物含有下列多种类型的化学成分：生物碱、苷类、有机酸、树脂(包括树脂酸、树脂醇和树脂烃类)、挥发油、糖类(包括淀粉、菊淀粉、树胶和粘液质等)、氨基酸、蛋白质和酶、鞣质、植物色素(包括叶绿素、胡萝卜素、黄酮类、甜菜红碱类和醌类等)、油脂和蜡以及无机成分(微量元素)。

植物提取物种类很多，在皮肤药品、疗效化妆品和化妆品中其主要的功能包括：抗刺激、消炎、伤口愈合、抗感染、消毒杀菌、润湿、保护皮肤等。无论是单一的植物提取物，还是复方提取物，其效能往往是多种的，特别是复方提取物的临床疗效是体现在复方配伍的综合作用和整体作用上，其疗效有时比分离纯化的有效成分复配物的疗效好。

二、化妆品使用的植物提取物的分类

化妆品使用的植物提取物的分类方法有多种。按提取物的有效成分分类系统性较强，

较科学，也便于新配方的设计；但由于植物提取物往往含有两种以上有效成分并具有多种功能，所以分类时有一些困难。

按剂型提取物可分为：水溶性提取物(包括水和丙二醇、丙二醇、丁二醇和甘油的提取液)，油溶性提取液(包括各种植物油，如葵花油、椰子油、橄榄油的提取物，有时使用肉豆蔻异丙酯提取物)、精油、喷雾干燥干粉、酶水解植物蛋白粉剂、纯的有效成分、去皮果实核的干粉、脂质体包封的微囊、多糖或其他聚合物包封的微囊和多孔微球吸收的提取物等。在专业美容院或家庭美容时还使用新鲜配制的水果或蔬菜榨汁。提取物所使用的植物部位不同，其有效成分也不同，其中包括：根、茎、叶、皮、花、花冠、果实、种子和幼芽等。这种分类方法在制备、使用、贮存和运输上较有意义，一些植物提取物生产厂家较多使用。

按提取物的功能和使用部位(如皮肤、头发和口腔等)分类。这种分类方法与临床使用较为密切，便于提取物的应用和产品配方设计。

上述各种分类方法，各有一定的特点和不足之处。本书主要根据剂型和功能进行讨论。

三、植物提取物的制备方法、质量控制和安全性

(一) 制备方法

一般包括下列步骤：

① 原植物的鉴定和药用部位的筛选　鉴定工作包括产地调查、实物采集、标本的核对，外形鉴定(包括形状、大小、颜色、表面特征、质地、折断面、气和味等)、显微鉴定、理化鉴定，然后，将药用部位选出。

② 清洗、凉干、粉碎和筛分　这些步骤都是提取前的预处理。在粉碎过程中应避免温度过高，以免破坏其中有效成分。

③ 有效成分的提取　提取有效成分最常使用浸出法。可使用不同溶剂浸取，浸出的方法有煎煮法、浸渍法、渗漉法和回流提取法等。根据不同对象还可采取水汽蒸馏法、真空蒸馏或升华法。

如需要对有效成分进一步分离时，可采取分子蒸馏、快速色谱、超临界萃取等方法进行分离纯化，制得较高纯度的提取物。一般使用的精制方法包括变换溶剂沉淀法(水和乙醇)、酸碱法、盐析法、透析法、分子筛法、聚酰胺吸附法、离子交换法和结晶法。分离方法包括一般过滤法、微孔膜过滤法、超滤法、离心和超高速离心分离法。

④ 浓集物的制备　制得的提取物多为液态或浆状物，需进一步浓集制成浓集物、微囊或干粉。一般可采用常压蒸发，若采用减压蒸发和薄膜蒸发有效成分损失较少。干粉制备使用喷雾干燥较好。添加适当的防腐剂可增加产品货架寿命。

植物提取物主要应用于医药、食品和化妆品，它的生产质量管理应完全按照药品生产和质量管理规范(GMP)进行。

(二) 质量控制

植物提取物的质量控制包括原植物的质量控制和产品的质量控制。国外一些植物提取物的生产厂家在质量控制和管理方面是很严格的。

原植物的质量控制包括原植物的植物学鉴定和辨认、感观特性鉴定(外观、颜色和气味)、活性物含量的测定、微生物含量、农药含量和放射性剂量等。上述的这些方面是最重要的，也是最容易被忽略的。一些较大的公司甚至有专门的原料供应基地或种植园，每种植物都有详细的质量标准。

产品的质量控制主要包括每批产品的物理化学性质(折光指数、密度和pH值等)、微生物检验、光谱数据、有效物含量等。所有这些数据都存贮在计算机中，在销售过程中也要进行跟踪，确保每批产品有效物含量和其他质量指标在其标准范围内。

(三) 安全性

植物的化学成分是多种多样的，不少植物所含的化学成分是有毒的，也有一些植物的化学成分本身是无毒的，但与其他成分复配时产生有毒的物质。在设计配方时应了解所用植物所含的化学或分的毒性和它的配伍禁忌，慎重地参考有关专著[25,26,27,30]。

我国《医疗用毒性药品管理办法》中列出28种毒性中药。在《化妆品卫生标准》(GB7916－87)中，化妆品组分禁用物质表列出近30种化妆品禁用的植物提取物。在使用植物提取液时应特别注意。这些化妆品禁用的植物提取液是禁止在一般化妆品中使用，在皮肤药剂和疗效化妆品中使用时应更为慎重。有毒的植物药有其毒性的一面，又有其治疗作用的一面，用之不当可发生毒副反应，而正确使用又往往产生速效和高效的治疗效果。关于有毒中草药的详情可参考有关专著[30]。

四、各种植物提取物

(一) 按所含有效成分分类的一些化妆品使用的植物

Janistin[34]把化妆品使用的植物按其所含的有效成分分成六组。一些植物含有多种有效成分也在各项中列出。

1. 含鞣质(Tannins)的植物

鞣质是一类有机酚类复杂的化合物，广泛分布于植物界，特别是在高等植物中分布更为普遍。

鞣质为无定形的固体，只有少数是结晶体，它可溶于水或酒精而生成胶状溶液，具有收敛性和涩味。鞣质与蛋白质结合能产生不溶于水的化合物。鞣质是强的还原剂，在空气中能吸收氧。

鞣质在医疗上的用途是基于它能与蛋白质结合生成不溶于水的大分子沉淀物，从而具有收敛性，也能使皮肤发硬，在粘膜表面起保护作用，制止过多的分泌，停止过量的出血(用于局部出血，供外用)。鞣质是治疗火伤、烫伤的良好药物，能解除局部疼痛，减少伤处血浆损失，并微有防止细菌侵蚀的作用。

含鞣质的植物：

山金车(*Arnica montana L.*)
小米草(*Euphrasia*)
黑接骨木(*Sambucus nigra L.*)
椴树(*Tiliae*)
蜜蜂花(*Mellissa*)
三色堇草(*Viola tricolor*)
麝香草(*Thymus vulgaris L.*)
洋委陵菜(*Potentilla silvestris*)
红松(*Juniperus communis*)
黑柳(*Salix nigra*)

百里香(*Thyrnus serpyllum*)
迷迭香(*Rosmarinus officinalis L.*)
大黄属(*Rheum*)
鼠尾草(*Salvia officianalis L.*)
欧蓍草(*Achillea millefolium L.*)
款冬花(*Tussilago farfara*)
芸草(*Ruta gravoles*)
山楂(*Crataegus*)
金缕梅(*Hamamelis virginiana*)
金鸡纳(*Chinae*)
香桃木(*Myrtus communis*)
蒲公英(*Taraxacum*)
婆婆纳(*Veronica*)

2. 含精(香)油的植物(essentialoil)

精油是指植物中存在的，在常压情况下能挥发的，或能随水蒸气蒸馏，或能因加热而升华的一类有机化合物而言。它的范围很广，包括烃类、醇类、酯类、醛类、酮类、醚类、酚类、胺类以及杂环衍生物。这类化合物在常温下可以挥发，有特殊而强烈的气味，一般为油状液体，具有较高的折光指数，大多数有光学活性，可溶于浓酒精和多数有机溶剂，但几乎不溶于水。

精油一般都具有生物活性。例如，精油都有驱风作用和局部刺激作用，对肌肉有显著的松弛作用，有轻微的兴奋作用。多数精油有微弱的或缓和的消毒作用，有些则具有显著的杀菌或抑菌的功效。精油多有较佳的香味，可用作矫味药或化妆品香料。

含精油的植物：

山 金 车(*Arnica montana L.*)
小 茴 香(*Foeniculum vulgare Mill*)
欧洲赤松(*Pinus sylvestris L.*)
薰 衣 草(*Lavandula angusitifolia Mill*)
蜜 蜂 花(*Melissa axillaris Bakh. f.*)
辣 薄 荷(*Mentha pipenita L.*)
黑　 杨(*Populus nigra L.*)
重瓣玫瑰(*Rose rugosa Var.*)
依兰依兰(*Cananga odorata L.*)
南欧丹参(*Salvia sclarca L.*)]
欧百里香(*Thymus serpyllum L.*)
迷 迭 香(*Rosmarinus officinalis L.*)
麝 香 草(*Thymus vulgaris L.*)
月　 桂(*Laurus nobilis L.*)
母　 菊(*Matricaria chamomila L.*)
啤 酒 花(*Humulus lupulus L.*)
欧 蓍 草(*Achillea millefolium L.*)
接 骨 木(*Sambucus Williamsii Hance*)
甜　 橙(*Citrs sinensis L.*)

3. 含组氨(Histamine)和乙酰胆碱(Acetylcholine)等的植物

欧 荨 麻(*Urtica dioica L.*)
金 盏 花(*Calendula officnal L.*)
黑接骨木(*Sambucus nigra L.*)
花　 粉(Pollens)

4. 含葡糖苷、皂苷和生物碱的植物

葡糖苷和皂苷是较复杂的化合物，其性质差别也较大，它们是植物中较重要的有效成分。生物碱是一类含氮的有机化合物，有似碱的性质，大多数生物碱均有复杂的环状结构。氮素多包含在环内，具光学活性，有特殊而较显著的生理作用，它们是药用植物的一类重要的成分。含葡糖苷、皂苷和生物碱的植物：

欧 荨 麻(*Urtica dioica L.*)
椴　 树(*Tilia tuan Szysz*)
匾 麦 草〔*Agropyron repens (l.)Desv*〕
金 鸡 钠(*Cinchona spp.*)
欧　 芹(*Petroselinum sativum Hoffm*)
皂 树 皮(*Quillaia saponaria Molina Bark*)

鼠尾草(*Selvia officinalis L.*)　三色堇草(*Viola tricolor L.*)
麝香草(*Thymus vugaris L.*)　欧洲刺柏(*Juniperus communis L.*)
山楂(*Crataegus pinnatifida Buge*)　毛果芸香(*Pilocarpus jaborandi Holmes*)
黄龙胆(*Centians lutes*)

5. 含类胡萝卜素的植物

贯叶金丝桃(*Hypericum perforatum L.*)　胡萝卜(Carrot)

6. 含有黄酮类(Flavone)或芪(Stilben)植物雌性激素物质的植物

黄酮类也称黄碱素类，化合物的数目很多，在植物药中分布很广泛。黄酮类化合物具有很多种不同的生物活性，如防止血管破裂和止血作用，抑菌和抗菌作用，女性激素样作用等。芪又称1,2－二苯乙烯，它具有吸收紫外线的作用。含黄酮类和芪的植物有：

蒜类(*Allium sativum L.*)　华丽紫铆(*Butea superba*)
油棕(*Elaeis guineensis Jacq.*)　多花麦(*Lolium multiforum*)
鼠尾草(*Salvia officinalis L.*)　蒲公英(*Taraxacum mongolicum Hand*)
玉米(*Zea mays L.*)　欧洲赤松(*Pinus silvestris L.*)
吊兰(*Chlorophytum comosum Bake*)　地下车轴草(*Trifolium subterraneum L.*)
洋蔷薇花(*Rosa centifolia L.*)　槐树(*Sophora japonica*)
紫草(*Lithospermum erythrorhizon sieb et Zucc*)

(二) 化妆品用水溶性植物提取物[36]

化妆品用水溶性植物提取物最常用的溶剂是水－丙二醇和丙二醇。可使用植物全株，也可用花、叶、果实、树皮、根或茎。提取物的化学组成差异已比较大，这是因为许多因素如不同地区的气候条件、收获时间、植株的年龄，以及最后的收获，保存及干燥方式都会影响提取物的化学组成。目前，国外一些化妆品公司趋向于使用标准化的提取物或分离出的纯化合物。这两种物质的活性稳定性高，易于分析和质量控制。表1－11－6列出一些化妆品用水溶性提取物。提取物使用的浓度与提取物的种类有关，一般的用量范围(质量分数)：二元醇提取物与液态提取物2.0％～10.0％，浆状提取物2.0％～3.0％，干提提取物1.0％～2.0％，纯活性物质0.25％～1.0％。

(三) 化妆品用油溶性植物提取物[37]

油溶性植物提取物主要含有植物中油溶性组分，其中包括胡萝卜醇、植物甾醇、叶绿素、生育酚、脂肪醇、萜烯醇、碳氢化合物、少量的蜡类和树脂。表1－11－7列出Vevy Europe公司的一些油溶性植物提取物。其中活性比为2.5：1，不含农药和放射性元素，与酸和碱不配伍。

(四) 化妆品用新鲜水果汁[34]

家庭美容和一些专业美容院已较广泛地使用天然水果和蔬菜汁及其干粉作为皮肤处理剂，如配入面膜、膏体、乳液、凝胶或收缩水中，以清洁皮肤、滋养肌肤，具有增白和美容的作用。表1－11－8列出这些水果汁的主要成分，例如柠檬果汁还含有一些活性物，如羧酸酯水解酶、酯酶、磷脂酶、氧化还原酶、硝酸盐还原酶、羧基多肽酶和三羧酸环化酶等。除维生素C外，还含有泛酸、烟酸、吡哆素、维生素B_1和B_2，含有三种糖类：蔗糖、葡萄糖和果糖。另外，还含有氨基酸、抗组胺、蛋白质、核酸、马来酸、磷酸和柠檬酸，其中类黄酮和多酚

表 1-11-6　　化妆品用水溶性植物提取物

植物名称 (拉丁文名,通用名)	使用部位	提取物* 剂型	主要有效成分	应　用
欧蓍草(*Achillea millefolium* Yarrow)	花	F/G/D/S	薁(Azulen)、蒎烯(Pinees)、黄酮苷、芹菜苷元-7-D-葡萄糖苷	止血,抗炎,治痈疖肿毒,跌打损伤,润肤,舒缓作用
欧洲七叶树(*Aesculus. hippocastanum L.*,Horse chesnut)	种籽和树皮	F/G/D/S	七叶树苷(Esculin)、槲皮苷(Quercitrin)、香豆素(Coumarin)、丹宁(Tanin)	抗炎,镇痛,舒缓,润肤作用,收敛(树皮提取物)
芦荟(*Aloe spp.*,Aloe)	叶汁	F/G/D	芦荟苷(Aloin)	治疗创伤,利于伤口复原,抑菌,保湿,润滑,防晒
药蜀葵(*Althaea.officinal L.*, Marshmallow)	根	F/G	粘液质、果胶、丹宁	护肤,润滑,舒缓作用
当归[*Angelica sinensis (oliv.) Diel*]	根	F/S	藁本内酯(Ligustilide)、丁烯基酞内酯、邻羧基苯正戊酮	镇痛,抗炎,抗菌,抑制皮肤色斑,增白
白花春黄菊(*Anthemis nobilis L.*, Roman chamomile)	花冠	G	黄酮苷(Tagetin)、萜类色素堆心菊素(Helenien)、β胡萝卜素、香豆素	抑菌,镇静,解痉剂,治腮腺炎、乳腺炎,润肤,舒缓作用,滋养头发
大牛蒡(*Arctium lapps L.*, Great burdock)	根和叶	G	多种多酚物质:咖啡酸(Caffeic acid)、绿原酸(Chlorogenic acid)、菊粉(Innlin)、十三烯,丹宁	抗菌,抗真菌,消肿止痛,止牙痛,消积收敛作用,治粉刺
山金车(*Arnica montans L.*, Arinica)	花和叶	G	蜂花烷(Triacotane)、紫云英苷(Astragaline)、绿原酸	促进血液循环,抗菌,调理,增鲜
白桦树(*Betula spp.*,Birch)	树皮	G	白桦脂醇(Betulin)、白桦(烯)脂酸(Betulorentic acid)、白桦苷(Betuloside)、丹宁	加香剂,收敛作用驱蚊虫,抗感染
金盏花(*Calendul officinalis L.*,Marigold)	小花	G	类胡萝卜素(Carrotenoid)、类黄酮(Flavonide)、山金车二醇(Arnidiol)	消炎,抗炎,止痒,舒缓作用
辣椒(*Capsicum annu L.*,Capsicum)	果	G	辣椒碱(Capsaicin)、壬酰香荚兰胺(Nonoyl vanillylamine)、色素、生物碱	抗菌,舒张皮下血管,行血,治冻疮、疥癣
天名精(*Carpesium abrotanoide L.*)	果	G	缬草酸、三十一烷、无名精内酯(Carpesialactone)、季铵型生物碱	疗恶疮,解蛇毒
矢车菊(*Centaure ccyanus L.*)	花	G	类黄酮(Flavonide)、花色素苷(Anthocyanoside)	保湿,润肤,抗皱,治腿部发炎
积雪草[*Centella asiatica (L.) Urb.*, Indian Pennywort or Gotu Kola]	草	G/S	多种α-香树脂醇型三萜成分:积雪草苷(Asiaticoside)等痕量生物碱和果胶	杀菌,消炎,治疗瘢痕,红斑狼疮,增加皮肤厚度,行血,加速头发和指甲生长

* 提取物剂型:F—液体提取物　G—二元醇提取物　D—干提取物　S—浆状提取物

续表

植物名称(拉丁文名,通用名)	使用部位	提取物剂型	主要有效成分	应用
冰岛衣[*Cetraria islandica* (*L.*) *Ach*, Iceland moss]	叶状植物	G	衣地酸(Lichen acid)	抗革兰氏阳性菌,抑制脱氧核糖核酸酶,抑阻有丝分裂、细胞呼吸和核分裂,抗菌剂,收敛作用
金鸡纳(*Cinchena spp.* Peruvian bark)	树皮	F/G/D/S	喹啉－生物碱(Quinoline－alkaoid)、金鸡纳鞣酸	防腐,抗感染,收敛
菊花(*Chrysanthemum morifolium Ramat*)	花	F/G	矢车菊苷(Chrysanthemin)、腺嘌呤(Adenine)、水苏碱(Stachydrine)	解毒,治肿毒、疔疮,抗菌,消炎作用
可乐果(*Cola Ver Schum*, Kola)	种子	F/D	咖啡因(Caffeine)、可拉宁(Colanin)、可拉丹宁(Colatannin)	收敛,行血有兴奋和舒缓作用
锐刺山楂(*Crataegus oxyacantha L.*,Hawthorn)	花或种子	D	苦杏仁苷(Amygdalin)	行血,治跌打损伤、瘀血肿痛、疮疱、牙痛,止痒,
小黄瓜(*Cucumis Sativus L.*, Cucumber)	果实	G	精氨酸(Arginine)、维生素、胡萝卜素	保湿、滋润、增白皮肤
菟丝子(*Cuscuta chinesis Lam*)	种子	F/G	糖苷,维生素A、β－胡萝卜素	去粉刺,润肤
颠茄(洋金花)(*Datura metel L.*)	花	F/G	天仙子碱(Hyosine)、天仙子胺(Hyosicyamine)	镇静作用,麻醉作用,治面部生疮、粉刺
野萝卜(*Dauous carota L.*, Carrot)	根	F/G	胡萝卜素,挥发油含蒎烯	调理,增鲜,防晒
松果菊(*Echinacea angustifolia Moench*, Cone Flower)	茎/根	G/S		保湿,抗皱,润肤
问荆(普通木贼)(*Equisetum arvense L.*,Common horsetail)	不育触角茎或全草	G/D/S	问荆皂苷(Equisetonin)、木贼苷(Equisetrin)、异槲皮苷(Isoquercitrin)、β－谷甾醇	保湿,抗皱,治刀伤、跌打损伤
连翘[*Forsythia suspensa (Thunb)Vahl*]	果实	F/G	连翘酚、甾醇化合物黄酮醇苷、生物碱	抗菌,消肿,治斑疹、痈疡肿毒,止痒
龙胆(*Gentiana scabra Bunge*)	根	F/G	龙胆宁碱(Gentianine)、龙胆苦苷(Gentiopicrin)、龙胆三糖(Gentianose)	抗菌,消炎,止痒,治痈肿疮伤、阴囊肿痛、阴部湿痒
甘草(*Glycyrrhizs uralensis Fisch*)	茎干	F/G	甘草酸(Glycyrrhizic acid)、甘草酸盐	抗炎,消肿,愈合过敏性皮肤,治手足皲裂、冻伤,荨麻疹、眼科炎症,防治皮肤粗糙
金缕梅(*Hamamelis virginiana L.*, Withch hazel)	叶、皮或根	F/G/S	金缕梅丹宁(Hamamelitannin)、炎黄酮、山柰醇、槲皮素、紫云英苷	收敛,止血
洋常春藤(*Hedera helix L.*, Ivy)	叶	F/G/D/S	葡萄糖苷(Heterosides)、常春藤苷－阿拉伯糖苷	去脂,减肥,用于护肤、护发制品
蜡菊(*Helychrysum spp.*, Ever lasting)	花	G		收敛,防晒

续表

植物名称 (拉丁文名,通用名)	使用部位	提取物剂型	主要有效成分	应　用
啤酒花(蛇麻草)(*Humulus lupulus L.*, Hop)	穗状雌花	G/D/S	葎草二烯酮(Humuladienone)、葎草酮(Humulone)、等葎烯酮、黄芪苷(Astragalin)、异槲皮苷(Iosquercitrin)、葡萄糖苷类	抗菌,有雌性激素样作用,保湿,抗皱
贯叶连翘(*Hypericum perforatum L.*,St. John's wort)	花	G	蒎烯、倍半萜烯挥发油、贯叶连翘树脂、金丝桃属素(Hypericin)	收敛,抗菌,止血,治外伤出血、口鼻疮、肿毒、烫火伤、无名肿,舒缓作用
胡桃(*Juglans regia L.*, Walnut)	内果皮	F/G	胡桃苷(Juglanin)、金丝桃苷(Hyperin)	杀菌,消炎,防晒,治乳痈,疥癣
宝盖草(*Lamium amplexicaule L.*)	全株	F/G	野芝麻苷(Lamioside)、去乙酰野芝麻苷(Lamoil)	活血,止痛,治手足麻木、跌打损伤,接骨,消肿
指甲花(*Lawsonia inermis L.*, Henna)	叶	G/D/S	棓酸(Gallic acid)、指甲花醌(Lawsone)、丹宁、香豆素	抗菌,天然染料
益母草(*Leonurus heterphyllus Sweet*)	全草	F/D	益母草碱(Leonurine)、水苏碱(Stachydrine)等生物碱、苯甲酸	活血,治痢肿疮伤
川芎(*Ligusticum Chuanxiong Hort*)	根茎	F/D	川芎嗪(Tetramethylpyrazine)内酯和阿魏酸	活血,止痛,抗菌,治痢疽疮疡
紫草(*Lithospermum erythrorhizon Sieb et Zucc et Zucc*)	全草	F/D	乙酰紫草醌(Acetylshikonin)、紫草醌(Shikonin)	收敛,抑菌,活血,解毒,治烧伤、湿疹、丹毒、痈疡、豌豆疮、面部恶疮、粉刺
欧锦葵(*Malva silvestris L.*, Mallow)	叶/花	G/S	醛糖-粘质(Uronicmnciloge)、花色素苷锦葵苷(Malvoside)、维生素A、B_1、B_2和C	收敛,润湿,舒缓
母菊(*Matricaria chamomilla L.*,German chamomile)	花冠	F/G/D/S	兰香油薁(Chamazulene)、原薁(Prozulene)、α-没药萜醇(α-Bisabolol)、香豆素、半乳糖醛酸	杀菌,抑菌,抗炎
薄荷(*Mentha haplocalyx Briq*, Mint)	叶	F/G	薄荷醇(Menthol)、薄荷酮(Menthone)、蒎烯	有凉感,止痒,治头痛、神经痛、口疮、牙痛、疮疥、瘾疹
杨梅皮[*Myrica rubra (Lour) Sieb et Zucc*]	树皮	F/G	杨梅皮苷(Myricitrin)、杨梅树皮素(Myricetin)、大麻苷(Cannabiscitrin)、鞣质	治跌打损伤、牙痛、烫火伤、疮疥等
油橄榄(*Olea europaea L.*, Olive tree)	叶	G	橄榄脂素(Olivil)、油橄榄内酯(Elenolide)	收敛
人参(*Panax ginseng C.A. Meyer*)	根	F/G/D	各种人参皂苷(Panaxiside)、人参倍半萜烯(Panacene)、植物甾醇	滋养皮肤,防治皮肤粗糙和生小皱纹,治粉刺、头屑
西番莲(*Passiflora incarnata L.*,Passion Flower)	花冠	G/D/S	五羟黄酮(Quercetin)	润肤,软化皮肤,舒缓作用

续表

植物名称 (拉丁文名,通用名)	使用部位	提取物剂型	主要有效成分	应　用
马尾松(赤松)(*Pinus Massoniana Lamb*)	花粉	干粉	油脂及色素	收敛,治皮肤湿疹、创伤出血、尿布皮炎,汗疹
黄柏(*Phellodendron amurense Rupr Gingseng*)	树皮	F/G	小檗碱(Berberine)、木兰花碱(Magnoflorine)、黄柏碱(Phellodendrine)、黄柏酮(Obacunonc)	治口舌疮、唇疮痛痒、肿痛,结膜炎、中耳炎、耳部湿疹
大车前(*Plantago major L.*, *Plantain*)	全株/叶	G/O/S	桃叶珊瑚苷(Aucubin)、车前苷(Plantaginin)、熊果酸(Ursolic acid)、β-谷甾醇、维生素	外治毒疮、疔肿,皮肤溃疡,调理,增鲜作用
直立委陵菜(*Potentilla tormentilla Neck*, Tormentil)	根茎	F/G		收敛
山杏(*Prunus armeniaca L.*, Almond)	果实	F/G	苦杏仁苷(Amygdalin)、脂肪油、蛋白质和游离氨基酸	去皱、滋润皮肤,消肿,治疮疥
桃花[*Prunus persica (L.) Batsch*]	花	F/G	山柰酚(Kaempferol),香豆素、三叶豆苷	活血,治疮痢,治秃疮,消炎
欧鼠李(*Rhamnus franguls L.*, Frangula)	树皮/根皮	G	大黄素、大黄酚,芦荟大黄素,酸模素(Nepodin)	抗真菌,防晒
大黄(*Rheum palmatum*)	根/茎	F/G	大黄酚,大黄素,芦荟大黄素,大黄鞣酸	抗菌,治水肿,痈疡肿毒,疔疮、烫火伤
蔷薇(*Rose gallical L.*,Red Rose)	花	G	维生素C,果胶,多酚素,无色花色苷(Leuoanthocyanin)	增白皮肤,增鲜
迷迭香(*Rosmarinus officinalis L.*,Rosemary)	叶	G	芹菜素-7-葡萄糖苷(Apigenin-7-giucoside)5-羟基-4′,7-二甲氧基黄酮,鼠尾草酸(Carnosic acid),迷迭香碱(Rosmaricine),熊果酸(Ursolic acid),19α-羟基熊果酸(19-Hydroxyoleanolic acid),α-蒎烯	抗菌,防腐,收敛,伤口愈合
鼠尾草(*Salvia officinalis L.*, Sage)	叶	G	α和β侧柏酮(α或β-Thujones)、迷迭香酸(Rosmarinic acid)、鼠尾草酸	抑汗,抑菌,香料成分
接骨木(*Sambucus Williamsii Hance*)	茎	F/G	三萜烯	活血,止痛,止痒,治瘾疹、骨折,创伤出血,镇痛
西门肺草(*Symhytum officinalis L.*,Comfrey)	根	F/G	尿囊素(Allantoin)、粘多糖	利于伤口愈合,抗刺激
心叶椴树(*Tilia cordata Mill*, Linden tree)	花	G	倍半萜醇类、粘液质、脂肪油	调理,增鲜,润湿,舒缓
欧荨麻(*Urtican dioica L.*, Nettle)	叶	G	有机酸、胡萝卜烃	调理,增鲜
黑越桔(*Vaccinium myrttillus L.*, Bilberry)	果实	G	熊果酚苷、乌苏酸、鞣质	润湿,护肤,舒缓

表 1-11-7 油溶性植物提取液

名　称	CTFA名	组　成	性　质	应　用	商品名 Lipoplastidina -
蘑菇-椰子油	Mushroom Extract and Coconut Oil	甾醇、树脂、椰子油	稻草色浆状液，相对密度(25°C)0.92，碘值≤11，酸值≤25，经口LD_{50}>6.81 g/kg，不刺激皮肤和眼睛。	处理干裂、绷紧皮肤，和干的头发。用于护肤、护发制品。有抗皱、滋润作用。用量w=1.0%～5.0%	Fungus
菠菜-椰子油	Spinach Extract and Coconut Oil	胡萝卜醇、植物甾醇、叶绿素、生育酚碳氢化合物、脂肪醇、萜烯醇	深绿色浆状物，略带特征气味，相对密度(25°C)0.92，酸值≤2，经口毒性LD_{50}>4.93g/kg，不刺激皮肤和眼睛	营养皮肤，增加皮肤弹性，用作皮肤营养剂，用于抗皱膏霜，和眼部、体用、婴儿护肤品，用量：w=2.0%～5.0%	Spinaca
蕃茄-椰子油	Tometo Extract and Coconut Oil	有机甾醇、蕃茄红素、脂肪醇和生育酚	浅黄至橙色的浆状液，略带特征气味，相对密度(25°C)0.92，酸值≤1，经口毒性LD_{50}>6.47g/kg，不刺激皮肤和眼睛	能控制皮脂分散，减少表皮皮脂。用于处理过量皮脂分泌的皮肤和头发，用量：w=2.0%～5.0%	Solanum Lycopersicum
胡萝卜-矿油	Carrot Extract and Mineral Oil	胡萝卜醇、甾醇、脂肪醇、萜烯醇、生育酚、碳氢化合物	黄色液体，略带特征气味，相对密度(20°C)0.860，浊点<-5°C，有润湿作用和自由基清除剂作用，经口毒性LD_{50}>4.31g/kg	润湿和营养干裂、绷紧、过敏皮肤。用于晒黑、防晒、抗皱、抗衰老的护肤品和护发品、唇膏、曲膜及婴儿制品	Daucus
花粉-椰子油	Pollen Extract and Coconut Oil	花粉的油溶组分，不含致敏的蛋白质	浆状液，相对密度(25°C)约0.92，浊点<+26°C，酸值≤2，有润滑和保湿作用。经口毒性LD_{50}>5.86g/kg	润滑和保湿剂。适用于老化、干和过敏皮肤。用于护肤膏霜、乳液，用量：w=2.0%～5.0%	Pollen
大麦糠-椰子油	Wheat Bran Extract and Cocnut Oil	麦糠的油溶组分	白色浆状物，相对密度(25°C)约0.92，有恢复皮肤弹性，营养皮肤和愈合作用。经口毒性LD_{50}>6.81g/kg	抗衰老，抗皱，用于眼用、体用，防晒、晒黑类护肤制品	Triticum Furfur
燕麦-椰子油	Oat Extract and Coconut Oil	胡萝卜醇、植物甾醇、萜烯醇、生育酚、碳氢化合物	黄色浆状物，略带特征气味，相对密度(25°C)约0.92，富含脂肪(w=7%～8%)和磷脂(w=0.2%)，有润滑、保湿和愈合作用	润滑、保湿和愈合剂，用于处理干、粗糙、裂和过敏皮肤，制成各类防晒，晒黑，体用和婴儿用品	Avena
芦荟-椰子油	Aloe Extract and Coconut Oil	胡萝卜醇、植物甾醇、生育酚、碳氢化合物	绿色浆状物，略带特征气味，相对密度(25°C)约0.92。有润滑、保湿和愈合作用。经口毒性LD_{50}>5.16g/kg	润滑、保湿和愈合剂。适用于干裂皮肤，过敏皮肤和制防晒用品，用量：w=2.0%～4.0%	Aloe

续表

名称	CTFA名	组成	性质	应用	商品名 Lipolastidina－
海带－椰子油	Laminaria Extract and Coconut Oil	甾醇、生育酚、碳氢化合物	绿色液体，相对密度(20°C)约0.835，浊点<－20°C，酸值<2，有润湿、平滑和平衡皮脂作用。经口毒性LD_{50}>6.18ml/kg	有润湿、平滑、调节皮脂平衡作用，用于处理干裂、粗糙的皮肤，制成防晒品、晒黑品、卸装油膏、浴油、面膜等用品，用量w=2.0%～5.0%	Laminaria
橄榄叶－橄榄油	Oliveleaf Extract and Olive Oil	菜油甾醇、豆甾醇、β－谷甾醇、石竹素、碳氢化合物，乌发醇等三萜烯醇、树脂、蜡、胡萝卜醇、生育酚	绿至棕色，透明液体，略带特征气味，相对密度(20°C)约0.915，皂化值180～200，碘值70～90，有润湿、止痛作用，略有收敛作用。经口毒性LD_{50}>6.58ml/kg	润湿和止痛剂，用于干性皮肤、干头皮和头发护理，制成膏霜、乳液和面膜，用量w=2.0%～5.0%	Olea Folium
春花黄菊－矿物油	Matricaria Extract and Mineral Oil	含挥发油组分：兰香油薁、原薁、金合欢烯、α－甜没药萜醇	黄/绿色透明液体，有特征气味，相对密度(20°C)约0.85，有抗刺激，恢复皮肤弹性的作用。经口毒性LD_{50}>6.43ml/kg	用于各类O/W，W/O和无水润肤乳液，用量w=2.0%～5.0%	Matricaria
问荆－矿物油	Horsetail Extract and Mineral Oil	以质量分数计：未皂化物≥38%(胆甾醇1%、菜油甾醇30%，豆甾醇1%、β－谷甾醇60%、δ－5燕麦甾醇6%)、脂肪≥14%	绿色透明液体，略带特征气味，相对密度(25°C)约0.844，有使角蛋白塑化，止痛，润湿，使皮肤恢复弹性的作用	用于干裂、敏感皮肤处理，制成护肤膏霜、乳液、面膜和油制品，用量：w=3.0%～5.0%	Equisetum
秘鲁拉坦尼－椰子油	Krameria Extract and Coconut Oil	秘鲁拉坦尼的油溶组分	琥珀/棕色浆状物，略有特征气味，相对密度(25°C)约0.92，有收敛和止痛作用。	用于防粉刺、防晒、晒黑类护肤制品，制成O/W和W/O乳液、油、面膜、油膏、油性凝胶制品，用量：w=3.0%～5.0%	Krameria
米糠－椰子油	Rice Bran Extract and Coconul Oil	γ－谷维醇等油溶成分	黄色浆状物，略带特征气味，相对密度(25°C)约0.92，有营养皮肤，愈合和使皮肤恢复弹性的作用	用于防老化、抗皱、营养皮肤的膏霜、乳液和眼用、体用，防晒、晒黑、婴儿用各类膏霜、乳液、油性凝胶制品，用量：w=3.0%～6.0%	Oryza Furfur

化合物包括槲精、间苯三酚、橙皮苷、香豆素和8-羟基香豆素等。维生素C和柠檬酸是较主要的活性组分。这类水果和蔬菜汁的作用都不是某一个别组分的作用，而是其综合作用的结果。

这类水果和蔬菜汁一般是即配即用，保存较困难，只适用于家庭美容或专业美容院使用。

表 1-11-8　　一些水果和蔬菜汁的主要成分(质量分数w/%)

名称	蛋白质	游离酸	转化糖	多糖	脂质	被提取物	维生素	其他
苹果	1.68	2.94	33.47	3.69	—	13.70	C	单宁
杏	3.78	2.85	15.07	22.05	—	6.90	A,B	类胡萝卜素
乌饭树果汁	3.27	3.75	22.21	—	—	2.98	B,C	
胡萝卜	3.04	—	38.36	—	8.40	5.40	A,B,C	前维生素A
欧洲酸樱桃	5.67	3.02	25.03	2.14	—	7.30	C	单宁
黄　瓜	4.20	—	8.82	—	8.40	4.20	C	矿物质
茶藨子	2.14	9.26	26.79	0.25	—	25.30	B,C	
无花果	5.08	—	—	65.31	—	—	—	
葡萄	2.89	3.23	62.83	—	—	7.98	A,B	
柠檬	3.10	22.64	1.48	—	—	43.30	C	
莴苣	3.88	—	9.22	—	12.60	5.88	A,E	葡糖苷
橙	4.56	5.67	11.71	12.08	—	30.62	A,B,C,E	维生素PP
桃子	3.90	3.02	15.37	23.61	—	7.43	A,C	
梨	1.51	8.84	29.86	6.30	—	14.15	—	
李子	3.27	3.79	23.18	7.72	—	13.09	A	
覆盆子	5.71	6.21	16.29	3.73	—	4.20	B,C	单宁
草莓	2.48	3.90	21.54	4.68	—	2.01	B,C	
番茄	4.20	—	14.70	—	8.40	4.20	A,B	

(五) 喷雾干燥的植物提取物[89]

喷雾干燥的植物提取物见表1-11-9。

表 1-11-9　　喷雾干燥的植物提取物

名　称	主要活性物
中国大茴香(Chinese Anise)	儿茶属鞣质(catechic tannins)
洋蓟(Artichoke)	绿原酸(chlorogenic acid)
小梣树(Ash Tree)	芦丁(rutin)
滇荆芥(Balm)	迷迭香酸(rosmarinic acid)
红皮(Red Bark)	奎宁(quinine)
银白桦树(Silver Birch)	槲精(quercetin)
黑加仑子(Blackcurrant)	花色素(anthocyans)

续表

名　　称	主要活性物
波尔多(Boldo)	波尔定碱(boldin)
大牛蒡(Great Burdock)	绿原酸(chlorogenic acid)
假叶树(Butcher's Broom)	皂苷(saponins)
春黄菊(German Chamomile)	5,7,4′－三羟基黄酮(apigenin)
止咳草(Cough－Grass)	棓酸(gallic acid)
玉米花(Cornflower)	金丝桃苷(hyperosids)
蒲公英(Dandelion)	绿原酸(chlorogenic acid)
魔鬼爪(Devil's Claw)	钩果兰苷(harpagosid)
海胆(Echinacea)	咖啡酸(caffeic acid)
刺芹属(Erysimum)	卡烯内酯(cardenolid)
紫堇属(Famitory)	生物碱(alkaloids)
大蒜(Garlic)	蒜氨酸(allicin)
美洲石蚕(Germander)	芦丁(rutin)
银杏(Ginkgo Biloba)	类黄酮(Flavonoids)
人参(Ginseng)	人参皂苷(ginsenosides)
山楂(Hawthorn)	五羟黄酮(quercetin)
木槿属(Hibiscus)	锦葵色素(malvidin)
啤酒花(Hop)	金丝桃苷(hyperosids)
夏至草(Horehound)	绿原酸(chlorogenic acid)
欧洲七叶树(Horsechestnut)	七叶素(escin)
洋常春藤(Ivy)	绿原酸(chlorogenic acid)
胡枝子属(Lespedeza Capitata)	糖基类黄酮(glycosylflavonoids c.)
锦葵(Mallow)	棓酸(gallic acid)
巴拉圭茶(Mate)	咖啡因(caffein)
珍珠花(Meadow Sweet)	水杨酸(salicylic acid)
草木犀属(Melilot)	香豆素(coumarin)
小米(Millet)	白蛋白(albumin)
山柳菊(Mouse Ear)	绿原酸(chlorogenic acid)
三色堇(Wild Pansy)	芦丁(rutin)
巴婆树(Papaw)	木瓜蛋白酶(papain)
西番莲(Passion Flower)	五羟黄酮(quercetin)
松芽(Pin Buds)	芦丁(rutin)
菠萝(Pinapple)	菠萝蛋白酶(bromelain)
金盏花(Pot Marigold)	芦丁(rutin)
贯叶金丝桃(St John's Wort)	金丝桃苷(hyperosid)
海藻(Seaweed)	碘(iodin)
番泻树(Senna)	番泻苷B(B Sennosid)

续表

名　称	主要活性物
肥皂草(Soapwort)	皂苷(saponin)
秋麒麟草(Solidago)	芦丁(rutin)
绿茶(Green Tea)	咖啡因(caffein)
拔地麻(Valerian)	环烯醚萜苷(iridoids)
美人樱(Verbena)	迷迭香酸(rosmarinic acid)
红葡萄(Red Vine)	五羟黄酮(quercetin)
柳属植物(Willow)	木瓜苷(salicin)
金缕梅(Witch Hazel)	金缕梅丹宁(hamamelitannin)

(六) 植物蛋白[48]

植物蛋白在化妆品的应用较动物蛋白和胶原晚，但近年来，由于保护动物权益运动的影响，开始转向寻求植物来源的蛋白。1984年Brooks公司首先推出大豆和小麦蛋白，现今，国外市售的化妆品用的植物蛋白和复配物已有几十种。

水解植物蛋白一般为透明琥珀色液体，低气味，相对分子质量约为1000，具有很好的成膜性能，对肤、发的亲合力也很好，后用感觉良好。表1－11－10列出几种植物蛋白的氨基酸组成。植物蛋白含有人体必须的8种氨基酸组成，人体内是不能合成这些氨基酸，必需从外界获得，如动物胶中缺乏色氨酸。

金豌豆蛋白富含可溶的酪氨酸，它对刺激细胞起很重要的作用，也是负责黑色素生成的酪氨酸酶的不可缺少的组分。酪氨酸与维生素B_2和腺苷磷酸结合较普遍应用于晒黑制品。

表 1－11－10　　几种植物蛋白的氨基酸组成

氨基酸	氨基酸组成/$mg \cdot g^{-1}$				
	玉米蛋白	金豌豆蛋白	马铃薯蛋白	大豆蛋白	小麦蛋白
天冬氨酸	3.28	9.76	6.01	2.28	3.25
苏氨酸*	2.18	2.42	2.02	0.74	2.32
丝氨酸	2.74	3.03	1.91	1.21	4.64
谷氨酸	9.05	16.40	5.67	4.16	33.20
脯氨酸	5.42	4.06	2.38	1.12	12.00
甘氨酸	2.59	3.56	3.65	5.04	6.14
丙氨酸	6.22	3.68	2.22	0.74	2.32
半胱氨酸/胱氨酸	1.14	0.74	0.30	0.26	1.80
缬氨酸*	2.71	4.05	2.67	0.84	3.08
蛋氨酸*	0.83	0.81	0.74	0.26	1.15
异亮氨酸*	1.83	3.77	2.08	0.80	2.71
亮氨酸*	5.72	6.96	4.16	1.26	5.85
酪氨酸	<0.10	2.72	<0.10	0.24	0.51

续表

氨基酸	氨基酸组成/mg·g⁻¹				
	玉米蛋白	金豌豆蛋白	马铃薯蛋白	大豆蛋白	小麦蛋白
苯丙氨酸*	0.30	4.23	1.94	0.78	4.51
组氨酸	1.21	2.19	<0.70	0.54	1.55
赖氨酸*	1.55	6.24	2.47	0.54	1.62
精氨酸	2.01	7.24	1.80	1.46	2.92
色氨酸*	<0.10	0.42	<0.10	0.24	0.09
羟基脯氨酸	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

* 人体必须的氨基酸

表 1-11-11　国外市售的植物蛋白

名　称	性　质	应　用	市售商品(厂家)
胶体燕麦蛋白	含植物蛋白，脂质，有止痒、舒缓皮肤过敏、润滑、保湿的作用，对皮肤亲合力好	用于洗面奶、肥皂和乳液	Tech－O 12－000, Tech－O 12－020 Tech－O II －080 Tech－O 11－075 (Becon CMP)
小麦氨基酸	有强水合作用，可保存本身4倍的水分，能渗入皮层和皮肤角质层	用于护发制品，可改进头发光泽，有丝光护肤品的润湿剂	Hydrotridium WAA(Croda)
水溶性小麦蛋白	可溶的高相对分子质量的麦蛋白，有成膜、润湿和调理作用，含胱氨酸	用于护肤制品，调理皮肤和抗皱，用于护发素作为调理剂	Tritisol (Croda)
麦胚芽酰胺丙基二甲基胺水解麦蛋白	阳离子的植物蛋白，可与阴离子制剂配伍	用于香波、喷发胶和护发素	Mackpro WWP (Mclityre Group)
水解小麦蛋白－聚甲基硅氧烷共聚物	小麦蛋白以共价键与硅氧硅相连，使蛋白质具有甲基硅氧烷的光泽和亲合性，干燥后交联成网格	用于免洗的护发制品，定型发胶，也用于乳液和膏霜	Crodasone W (Croda)
棕榈酰小麦氨基酸	片状，100%固体的脂质蛋白、脂溶性氨基酸，有润湿作用，保持皮肤酸性pH范围，软化皮肤	用于各类护肤制品	Lipacid PVB (SEPPIC)
AMP异硬酰水解小麦蛋白	醇溶性的水解蛋白，用氨基丙醇中和的麦蛋白/脂肪酸聚合物	调理剂、成膜改良剂，用于发胶、摩丝、指甲油、护肤品	Crotein ADW (Croda)
谷类蛋白	护肤作用，舒缓作用，润滑和保湿作用	适用于过敏皮肤和婴儿护肤制品	Octaprotein－Collicd (Vevy)

续表

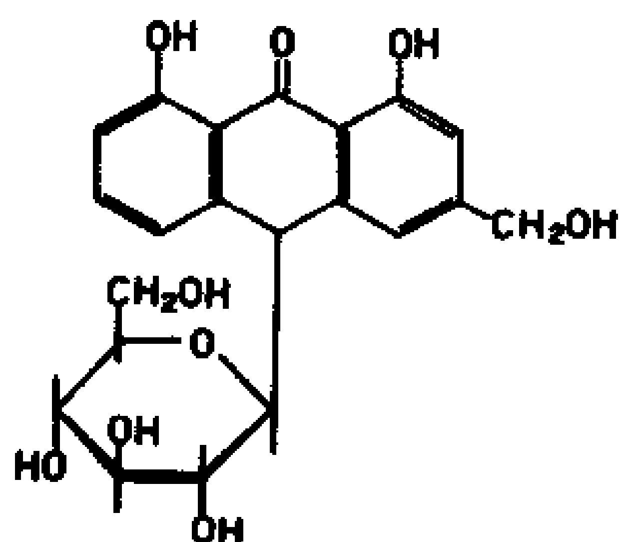
名　称	性　质	应　用	市售商品(厂家)
水解大米蛋白和季铵化水解大米蛋白	保湿、润肤作用，季铵化水解大米蛋白对头发和皮肤亲合性好，抗静电	用于护发素、膏霜和乳液，作调理剂	Rice－Pro EN－20 Quat－Rice CDM A－25 (Brooks Industries Inc.)
水解玉米蛋白	透明、低气味的液体，不含色氨酸，是很好的成膜剂	用于护肤、护发制品作调理剂	Corn－Pro85(Brooks Industries Inc.)
水解金豌豆蛋白	水溶性液态蛋白，含固量$w=15\%$，一种可溶性豆球蛋白	护肤、护发制品	Gold－pea Pro15 (Brooks Industries Inc.)
水解马铃薯蛋白	透明液态蛋白，$w=15\%$固体含量，富含胱氨酸和半胱氨酸，与头发可经久地结合	护肤、护发制品	Potato－ProEN15 (Brooks Industries Inc)
水解杏仁蛋白	酶水解杏仁粉，部分水解产物，透明、琥珀色，带特殊气味的液体	用于O/W或W/O乳液，限用于醇－水配方	Gluadin Almoud (Henkel Cospha)

(七) 分离纯化的植物提取物

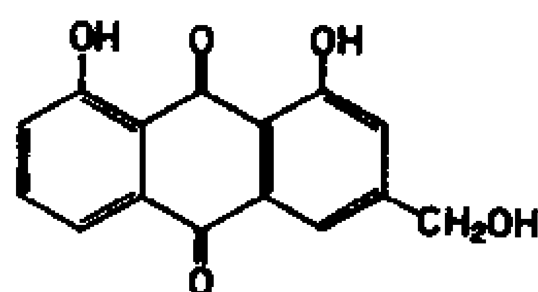
随着对药用植物有效成分的提取、分离和对其组成和结构的测定技术、药理作用研究等工作的发展，有些经分离纯化的植物提取物已开始受到重视。一些生产植物提取物的公司积极研究开发这类新产品，有些较大的化妆品公司也进行了大量的研究工作，分离制取纯的提取物，并应用于各类产品。这类植物提取物的有效物成分很高，不含或少含其他无关的物质，含有一种或几种较纯的组分，组分的含量和结构精确，有较明确的质量标准和检验方法，产品都经过药理检验、临床试验和活性试验。使用这类植物提取物更为有效和实用，便于产品防腐和质量控制，但成本较使用一般提取物高。下面讨论一些在化妆品中应用的，对其组分和结构了解得较清楚的、经分离纯化的植物提取物。

1. 芦荟(Aloe vera)[41,42]

主要成分的结构和组成



芦荟苷(aloin)



芦荟大黄素(Aloe emodin)

芦荟的主要有效成分是芦荟苷和芦荟大黄素，还包括的其他成分：芦荟酸(aloetinic acid)、胆碱、胆碱水杨酸盐、复合粘多糖(相似于透明质酸)、皂角苷配基，另外，还有如过氧化氢酶、淀粉酶、氧化酶、纤维素酶和蒜氨酸酶等酶类、微量的矿物元素(如钙、镁、钾、钠、

铅、铁和锌等。Waller等[42]报道，芦荟汁中还发现了17种氨基酸、游离的单糖、甾醇、类三萜烯和未知的生物碱。

性质　新鲜的芦荟汁是无色透明的凝胶状粘质，一般使用过滤的方法除去其中纤维性的物质。芦荟汁对光和热都很敏感，它会很快的变质，需要添加合适的防腐剂、缓冲剂和稳定剂。

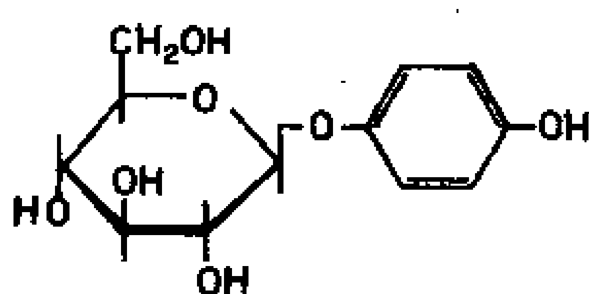
芦荟汁含有粘多糖，故有很好润滑和保湿作用，它天然酸性的pH值4～5，与皮肤正常的pH值相近。芦荟汁含有天然蒽醌和蒽的衍生物或苷类，能吸收引起皮肤红斑的UV辐射，芦荟苷是高度共轭的苷类(即蒽酮)能吸收250～290nm的紫外线，其吸收峰值在260～275nm范围。芦荟大黄素也吸收290～300nm的紫外线。芦荟汁有消炎、抗炎和促进损伤皮肤愈合的作用。

应用　古代人类已知道使用芦荟汁作为轻泻剂和治疗皮肤疾病。芦荟汁已在化妆品中广泛应用，主要利用它的润湿、防晒和消炎等特性，用于各类化妆品，如防老抗皱的膏霜，乳液、凝胶、收缩水、防晒制品，也用于护发制品。

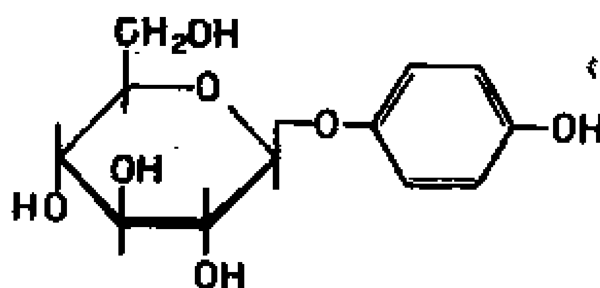
市售的商品种类很多，其中包括各类的芦荟凝胶[Ales Vera Gel(Terry Lab;Inc.)，脱色、食品级和增稠型]，各类芦荟干粉[Terra－Dry(Terry Lab,Inc)，有不含防腐剂、冷冻干燥和喷雾干燥型]，醌类－脂质的芦荟提取液[Aloe Vera Lipo－Quione Entract (Terry Lab,,Inc)]和各种浓度的芦荟凝胶。国内只有芦荟汁出售。

2. 熊果苷(Arbutin)[44]

主要成分的结构和组成



熊果苷(arbutin)



甲基熊果苷(methylarbutin)

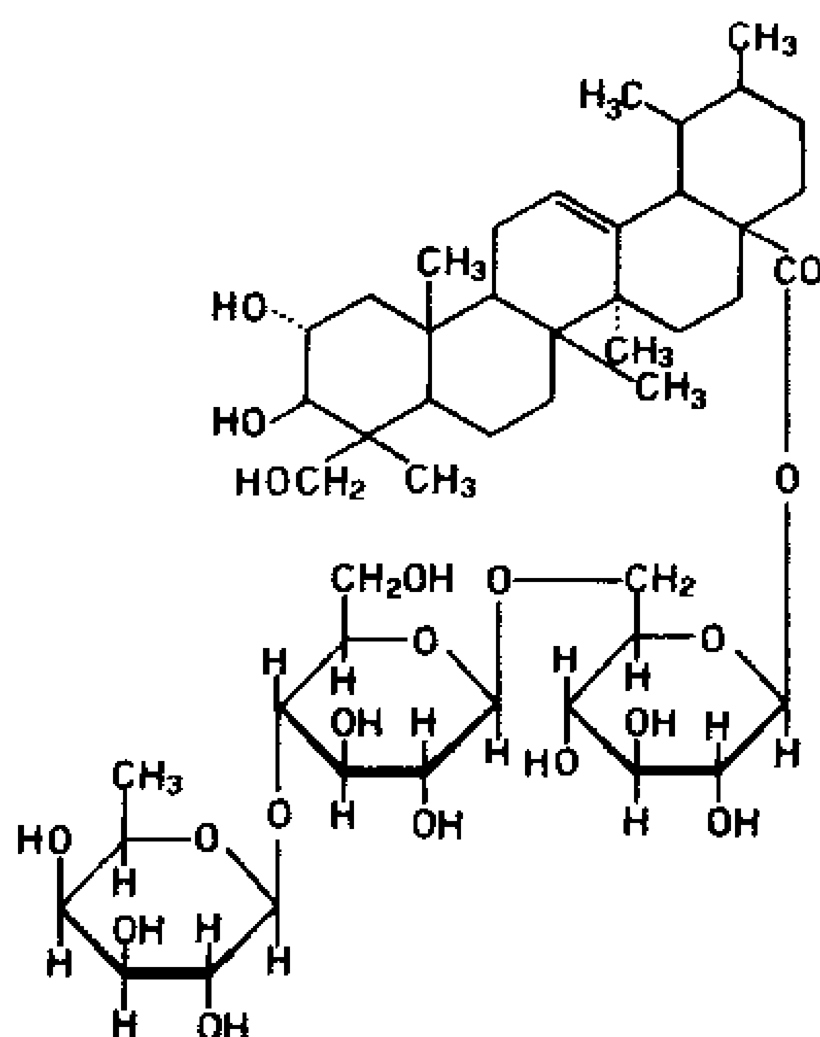
天然提取的熊果苷还含有没食子酰熊果苷和熊果苷－对位没食子酸酯。熊果叶、鹿衔草、日本鹿蹄草、虎耳草、厚叶白岩菜根、东北珍珠梅的叶和花、野梨叶、越桔叶和景天三七根等都含有熊果苷，其中鹿衔草含量质量分数高达7.93％(全草)。

性质　熊果苷及其衍生物是对苯二酚衍生的苷类。体外试验证实，熊果苷能抑制胰岛素的降解。临床和应用试验证实熊果苷有抑制黑色素生成的作用。黑色素细胞内黑色素的生成过程是黑素体前躯物酪氨酸由一种氧化酶——酪氨酸酶的作用下生成黑色素。熊果苷能在不影响细胞增殖的浓度下对B－16黑素瘤显示抑制黑色素的生成作用。

应用　熊果苷的安全性和对褐斑、雀斑、晒斑的有效性已被大量的临床和应用试验所证实。1989年8月，日本厚生省已承认为外用药，1990年，开始在市场上以商品形式出售。现已开发由葡萄糖为原料合成熊果苷的工艺。熊果苷作为皮肤增白剂的前景是很好的。

3. 积雪草提取物(Centella asiatica或Gotu Kola)[45]

主要成分的结构和组成



亚细亚皂苷(asiaticoside,又称积雪草皂苷)

积雪草的主要有效成分是亚细亚皂苷，此外，还含有参枯尼苷(thankuniside)、羟基积雪草苷(madecassoside)和积雪草酸(siatic acid)等。积雪草主要生长在海拔600m高的潮湿地区。

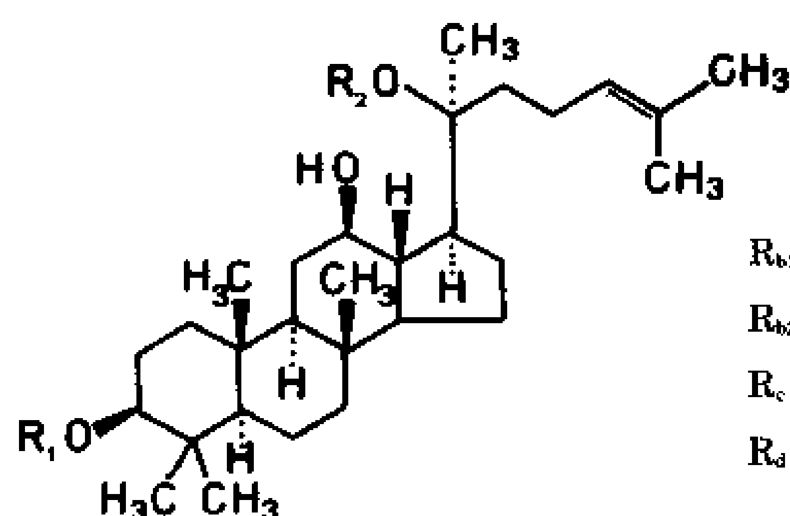
性质　纯积雪草皂苷是细小的针状结晶，熔点235～238°C。积雪草酸是针状结晶，熔点300～305°C。积雪草皂苷和积雪草酸有促进伤口愈合，刺激肉芽发生、促使表皮角质化，并有助于发生新的结缔组织。以皮肤呼吸和生物合成没有显著的影响。它可促进皮肤生长，局部白细胞增多，结缔组织血管网增生、粘液分泌增加，毛的生长加速等。此外，也有雌激素样作用和抗菌作用。

应用　积雪草作为草药早已在印度等国家中使用，现今，已在世界各国广泛应用。积雪草皂苷和积雪草酸用于治疗皮肤溃疡，如顽固性创伤、皮肤结核、麻风等。在化妆品中，可用于粗糙、干裂皮肤和唇的护理品，防虫咬的油膏等。

4. 人参提取液(Panax ginseng)

主要成分的结构和组成

有12种皂苷分别称为人参皂苷R_x (ginsenoside R_x)(x=o,a,b_1,b_2,c,d,e,f,g_1,g_2,g_3,f)。它的苷元分别为人参萜二醇、人参萜三醇和齐墩果酸(Oleanolicacid)。人参的生长年限不同、部位不同、采集的地方不同，它们的提取物的人参皂苷的组成是不同的。一般情况下，人参皂苷R_b群含量较多，R_g群含量少，R_0群含量更少。根据文献报道[35]类三萜烯皂苷(即人参萜三醇苷元)是主要的生物活性组分(即R_e、R_f、R_g、R_{g2}型人参皂苷)。人参根部含有挥发油，主要成分是人参倍半萜烯，它是人参特异香气的来源。此外，人参根部尚含有混合脂肪酸，植物甾醇，胆碱糖类和维生素B_1、B_2、烟酸、泛酸等。



R₁均为葡萄糖$\xrightarrow{2-1}$葡萄糖

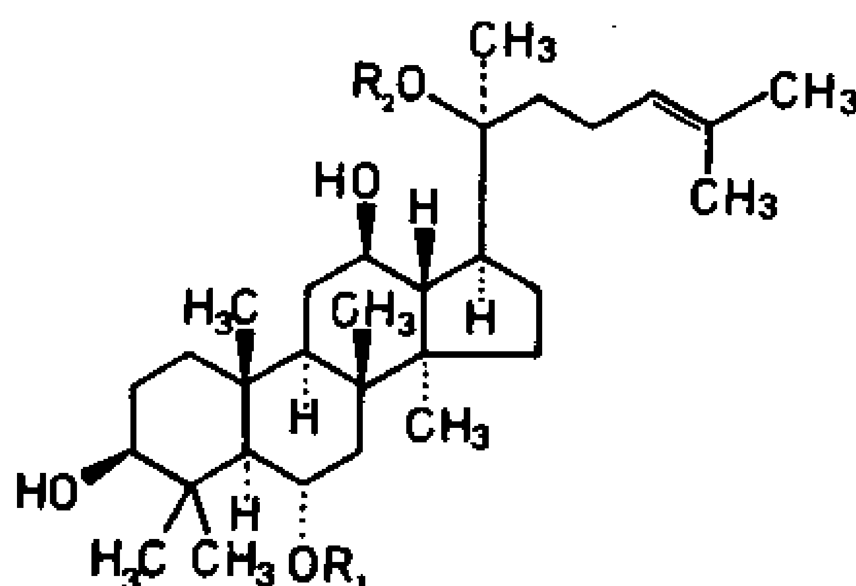
R_{b1}型：R_2＝葡萄糖$\xrightarrow{6-1}$葡萄糖

R_{b2}型：R_2＝葡萄糖$\xrightarrow{6-1}$阿拉伯吡喃糖

R_c型：R_2＝葡萄糖$\xrightarrow{6-1}$阿拉伯呋喃糖

R_d型：R_2＝葡萄糖

人参皂苷(人参萜二醇苷元)



R_e型：R_1＝葡萄糖$\xrightarrow{2-1}$鼠李糖

R_2＝葡萄糖

R_f型：R_1＝葡萄糖$\xrightarrow{2-1}$葡萄糖

R_2＝H

R_{g1}型：R_1＝R_2＝葡萄糖

R_{g2}型：R_1＝葡萄糖$\xrightarrow{2-1}$鼠李糖

R_2＝H

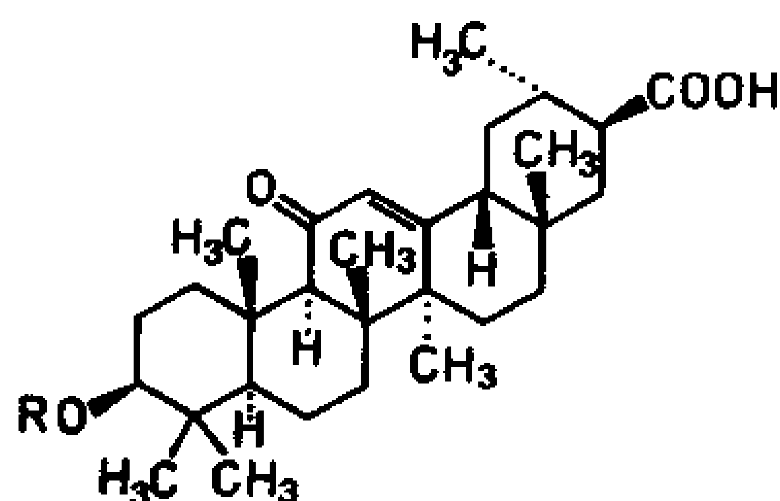
人参皂苷(人参萜二醇苷元)

性质　现代药学的研究证明了人参具有许多显著的生物活性和药理作用，例如，它能兴奋大脑皮层、血管运动中枢和呼吸中枢，并能促进人体的新陈代谢，降低血糖等。

应用　人参作为滋补剂已沿用几千年，经久不衰。在化妆品中已广泛用作营养添加剂，用于各类护肤和护发制品。可防治皮肤粗糙、小皱纹、粉刺和头屑等。

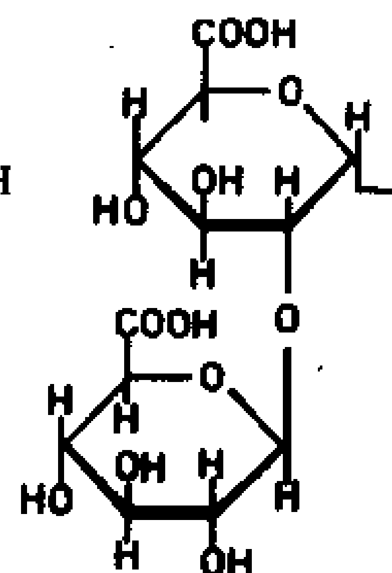
5. 甘草(Glycyrrhiza glabra, Licorice)

主要成分的结构和组成[35]



18－β－甘草亭酸(18－β－Glycyrrhetinicacid)：R＝H

18－α－甘草酸(18－α－Glycyrrhizicacid)：R＝葡萄糖醛酸苷



甘草的根部和根茎主要含有18－α－甘草酸(即甘草甜素)，此外，还含有18－β－甘

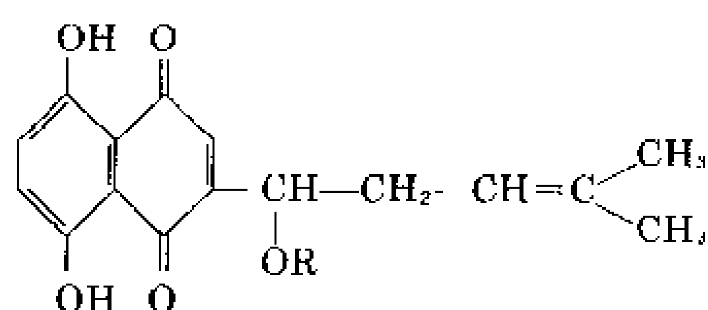
草亭酸、4′7－二羟基双氢黄酮(即甘草素)等。它也可制成甘草酸二钾盐和单铵盐及其他衍生物。

性质　纯化的18－α－甘草酸是结晶体，有强的甜味，易溶于热水及乙醇，几乎不溶于乙醇。18－β－甘草亭酸为针状结晶，熔点297～298°C。两者都有肾上腺皮质激素样的作用，具抗炎、抗变态反应和抗菌的作用。临床试验结果表明，甘草提取物对日晒红斑、面部溢脂性皮炎有疗效。在脱毛，剃须，使用含乙醇除臭剂和运动后引起的刺激和炎症它有舒缓作用，对干裂唇、虫咬伤和刺痛感也有疗效。

应用　主要用于防止皮肤粗糙和炎症。甘草提取物是临床试验有明显疗效的植物提取物，已广泛应用于各类疗效化妆品。在国外已有纯化的18－β－甘草亭酸出售[AMI公司]。

6. 紫草提取物(Shikonin or *d*－Alkanin)

主要成分的结构和组成



紫草宁　R＝H

β－β－二甲基丙基紫草宁R＝—CO—CH＝$C(CH_3)_2$

异丁基紫草宁　R＝—CO—$CH(CH_3)_2$

乙酰基紫草宁　R＝—CO—CH_3

2,3－二甲基戊烯紫草宁　R＝—CO—CH_2—$C(CH_3)$＝$C(CH_3)_2$

β－羟基－异戊基紫草宁　R＝—CO—CH_2—C(OH)＝$C(CH_3)_2$

性质　紫草宁是紫色片状结晶或结晶性粉末，熔点147～149°C。不溶于水，溶于醇、有机溶剂和植物油。可使用L－天冬氨酸、半胱氨酸和BHT稳定紫草宁。紫草提取物有抗菌和消炎作用，有弱的镇痛和中等降热、降温的作用，有收缩血管和抑制毛细血管通透性的作用。

应用　用于治疗扁平疣、银屑病，局部应用治疗烧伤和促进创伤皮肤愈合。油膏制剂用于治疗婴儿皮炎、湿疹、阴道炎、子宫颈炎等。在化妆品中，用作治疗皮肤粗糙、粉刺、皮肤炎症和去屑。一般用量质量分数为1％～3％提取物。也用作着色剂，在收缩水和止汗剂中也可使用。

第五节　动物提取物[50]

动物提取物是指以动物器官、某一部位或整个动物为原料，经提取加工而制得的稳定的浓集物。这类动物原料可来自哺乳类动物的人、牛、羊、猪、水貂、鲸鱼等；鲨鱼、鲱鱼、海龟、螃蟹、虾类等鱼类；黄莺、鸡(鸡冠提取物、蛋壳膜提取物)等禽鸟类；蚯蚓、蜜蜂、桑蚕、胭

脂虫等昆虫类。

根据所提取的活性组分的溶解度不同，它可选用不同的提取溶剂，如甘油、醇类、二元醇和油类。一般说来，动物提取液的生物活性较大，但较敏感，容易失活；动物提取物的活性较复杂，只分析测定其组分的存在是不能完全证实它的活性，而必须通过活体试验或组织培养加以证实。

动物提取物的原料常常是由屠宰场供应的，这些动物组织和器官的收集、贮存和运输等都是确保提取物的质量、效能和安全性的重要因素。在大多数情况下，制取它们需要经过压制，冷冻，解冻和提取等过程。从原料采集开始，按照GMP规范进行生产管理，并进行毒理学和安全性的评价，确保所用的原料对最终产品无不良的影响。特别是一些器官提取物，必须是较新鲜的制剂，供应厂家应该按需生产，避免库存变质。使用动物提取物的产品应标明有效期，一旦开包使用，最好放在冷箱内保存。

按照动物性的提取物的成分和在化妆品中的作用与用途，可分为基质材料和特殊添加成分两类。基质材料(如油脂、蜡类、脂肪酸和脂肪醇等)已在上述有关章节讨论。一些属于水溶性聚合物的提取物，如透明质酸、硫酸软骨素、胶朊、水解动物蛋白和蚕丝水解物也已在有关章节讨论过。以下着重讨论一些动物器官的提取物。这类动物器官提取物虽然称作"浓集物"，但一般浓度(指质量分数)较低，例如人胎盘提取液最高浓度只有1%，牛胎盘提取液为2%，肝、甲状腺、胸腺、卵巢和睾丸提取液可达3%，胚胎提取液也只有1.5%。

1. 胎盘提取物(Placental extracts)

胎盘提取物包括胎盘水解液，胎盘球蛋白、胎盘酶和胎盘脂质。根据胎盘来源又分为人胎盘提取物和动物(如牛、羊)胎盘提取物。化妆品应用的胎盘提取物主要是人或动物胎盘的水解液。

胎盘是胎儿和母体之间新陈代谢交换的器官。在胎儿发育到第三个月时开始完全形成。人胎盘的作用是分泌驱体催乳激素，其结构与活性相似于垂体分泌的生长激素，它能促进人体生长、刺激乳房发育和奶汁分泌。

牛和羊的胎盘提取液是用妊娠三个月的健康的新鲜胎盘，在低温下抽提出的组织液。其成分包括：水溶性维生素约10种(维生素B_1、B_2、B_6、B_{12}、B_c(叶酸)、H，和菸酸、泛酸、对氨基苯甲酸、肌醇等)、氨基酸约16种、矿物质约10种和其他成分如碱性磷酸酯、胆甾醇、胆甾醇酯、脱氧核糖核酸(DNA)。

人胎盘又称紫河车(中药名)。人胎盘的成分较复杂，胎盘球蛋白的制品中含有多种抗体，在临床上长期用于被动免疫。还含有干扰素和β－抑制因子。胎盘中含有与血液凝固有关的分子，其中有类似凝血因子Ⅷ的纤维蛋白稳定因子。人胎盘中含有多种激素：促性腺激素A和B，催乳素、促甲状腺激素、催产素样物质和多种甾醇激素。还含有多种有应用价值的酶：溶菌酶(Lysozyme)、激肽酶(Kininase)、组胺酶(Histaninase)、催产素酶(Oxytocinase)等。另含红细胞生成素、磷脂、多种多糖。

胎盘提取液的制取方法有数种，传统的中药制剂使用的方法温度较高，活性成分损失较大；酶水解法和低温冻硬粉碎－提取法使用得较普遍。为制备纯净的胎盘提取液，需用不同的物理方法将提取浆液的细胞溶解、过滤和低温干燥，也可用甘油－二元醇的溶剂稀释，还可制成水溶液。

精心制造的胎盘提取液含有碱性磷酯酶、乳酸脱氢酶、马来酸脱氢酶、谷氨酸草乙酸转氨酶(GOT)和谷氨酸丙酸转氨酶(GPT)。这些酶可增加组织浆氧的吸附，添加入化妆品中可加速细胞的有丝分裂，促进细胞代谢，并加强血液循环。

胎盘提取液在疗效化妆品的应用上已很广泛。大量临床试验已证实了它的疗效和安全性。它主要用于各类护肤制品，防治皮肤粗糙、小皱纹、黑色素、肝斑、雀斑、冻疮，能增加皮肤营养。

胎盘提取液使用时较重要的问题是如何保持其活性。有些报道认为，在体温条件下活性下降较多；而另一些提取液供应厂家则声明提取物是在120°C下消毒，认为可在70°C下制备乳液；还有一些报道，建议在30°C以下加入产品中。看来，较低温度添加可保持较高的活性，这是较合理的。一般用量质量分数为0.5%～3%。pH值应为5.5～6.5。

市售的胎盘提取液：Lyophilized Human Placenta Extract(Marcor);Phylderm Filatov(Gattefosse);Placentol(w),Placent(o)(Pentapharm),Placenta B,H,E,G,F (Vevy)。国内产品：GD－1201人体白蛋白，GD－1221宫宝素(上海奥利)；人胎盘水解液(宁夏吴忠八一生物制品厂)；羊胎盘提取液(宁夏轻工业化学研究所)。

2. 羊水(Amniotic liquid)

羊水是羊膜的分泌液和血管的渗出物。羊水是羊膜腔内的液体，它包绕生长中的胎儿，保护胎儿免遭外界的压力，并可使胎儿在羊膜内自由运动。工业上，羊水来自3～6个月怀孕的动物(如牛和羊)，利用羊膜穿刺技术抽取羊水，然后，消毒保存。

羊水是无菌、淡黄色液体，略有特征气味，pH值为7±0.5，含质量分数为1%～2%干基。溶于水和乙二醇，不溶于油类。它不含雌性激素和促孕素(妊娠激素)。羊水也可制成无菌冻干粉出售。

羊水用于疗效化妆品是因为它具有营养作用和解毒性，被用作润湿剂和皮肤赋活剂。有些人认为它是一种经皮渗透因子。它可直接使用于皮肤上或以不同浓度加入护发乳液、头屑处理剂和香波，护胸、护面的膏霜和乳液，以及体用疗效化妆品中。它在pH值为5.7～8范围内稳定，乙醇含量质量分数为30%仍稳定。它必须在0～30°C温度下贮存，超过50°C时会有沉淀生成。用量范围质量分数为0.5%～5%。

市售商品：Liquide Amniotique Special－LAP2 (Laboratoires Serobiologiques),Boridian Amniotec Liquid(Gattefosse)。

3. 血液提取物(Blood Extracts)

动物血液是一些很有用的化妆品中活性物的原料来源。动物血液的收集方法对血液提取物的质量影响很大。应尽量避免收集和提取过程中引起的沾污。使用专门的刀具，割开颈部静脉，使血液直接流入灭菌的玻璃容器内，这种方法污染最少。一般使用牛和马血液作为原料，产品有牛血提取物、牛血清蛋白、牛血清糖蛋白和球蛋白。它含有谷胱甘肽、多肽和氨基酸。

(1) 牛血提取物(Bovine blood extract)

牛血提取物是水溶性黄色粉末。血液经过处理后，沉淀，除去不需要的物质，如组胺和焦精(染料)，滤液浓缩，再经消毒过滤，制成干粉。

牛血提取物可刺激肝和脑细胞对氧的吸附作用，能加速划伤和灼伤的愈合，并能加快

皮肤的血液循环。可用于香波、护发素、夜霜、皮肤赋活膏霜和剃须膏等产品。使用量在质量分数为1%以下，在50°C以下加到溶液和乳液中。

市售商品：Stirabiol(Biodev);Calf Serum Ultralyzate,Moisturizing Extract SV (Sederma)。

(2) 牛血清白蛋白(Bovin serum albumin,BSA)

牛血清白蛋白是牛血除掉纤维蛋白凝块和血细胞后余下的液体，它是琥珀色乳光液体，略带特征气味。pH值为5～6，溶于水，不溶于油类，约含质量分数为11%蛋白质，主要是相对分子质量约为65000的白蛋白。市售产品包括标明浓度的液态浓集物和蛋白质含量质量分数约为90%的干冻品。

牛血清白蛋白是表皮细胞所必需的脂肪酸的良好载体。它也被推荐用作培养物中的细胞生长因子。它与脂肪酸配合涂敷于皮肤后有助于加快表皮细胞的再生速度。牛血清白蛋白不与50°C以上的乙醇、40°C以上的强酸配伍。它还可用于制备暂时性的除皱纹剂。

市售商品：Bovinlal 30(RITA)。

(3) 血清糖蛋白(Fibronectin)

血清糖蛋白是粗牛血提取物经渗析纯化和过滤消毒而制得的。市售产品有液态和干冻粉剂两种。血清糖蛋白液态产品是黄色具乳光的粘液，pH值为5.50～7.0，相对密度1.010±0.005，折光指数1.345±0.005，含菌量<100个/g。

血清糖蛋白是未经水解的血清提取物，相对分子质量约为440000的二聚体。它是皮肤基底层的重要组分。在真皮和其他连结组织中它会增强其中的成纤维细胞、其他细胞、胶原和弹性蛋白纤维的连结，被认为是正常哺乳类动物的细胞在体外生长和存活的重要因素。有利于表皮和真皮的再生，维持皮肤牢固度和正常张力，特别适用于皮肤老化的辅助治疗。建议用量质量分数为2%～7%。宜贮存于4°C的冷处。

市售商品　Fibronectin(Serderma)。

4. 主动脉提取液(Aorta Extract)

主动脉提取液是用小牛主动脉内膜酶解制得的。得到的溶液在真空下浓缩成淡黄色粉末，它没有促凝血活性，在水和丙二醇中形成乳光液。使用该成分配制化妆品时，配方中必须避免有离子性物质和氧化剂。它可配入pH为7的水溶液、短时间可达60°C。它不会使皮肤致敏。

主动脉提取液可适当配入化妆品膏霜中，一般用量质量分数为0.2%～3%。它有助于改善皮肤毛细管的扩张，能明显地促进真皮中的毛细管恢复弹性。它还有抗皮脂溢的作用，调节皮肤的脂肪分泌。

市售商品　Aorta Extract (Zanoni SPA)。

5. 脑提取物(Brain extract)

牛脑经适当处理后用有机溶剂萃取，可获得富含脑磷脂的提取物。脑磷脂与卵磷脂相似，都是磷酸酰酯的混合物，但不含胆碱而含乙醇胺和丝氨酸。脑磷脂广泛分布于体内，特别是脑和骨髓。由于它能加速血液凝结(但是由大豆和鸡蛋提取的脑磷脂无此性质)，它可用作局部止血剂。

含脑提取物的膏霜和乳液能促使皮肤渗透障壁的迅速再生。这些磷脂进入角质层的

角质细胞的间隙，可改善细胞间胶质的成分。脑磷脂与季铵盐不配伍。

市售商品　Lipoplastidine Brains (Vevy),Glycosome(Pentaphram)。

6. 表皮细胞生长因子[Epidermal Growth Factor(EGF)]

表皮细胞生长因子(EGF)是由从牛脑组织中所提取的生长因子，经标准化的结合后所组成的一种生长因子的结合体。1959年，美国Vanderbit大学医学系Stanley　cohen博士首先发现的。为此，他在1986年被授予诺贝尔医学和生理学奖。

表皮细胞生长因子是一种生长因子的结合体，它包括从脑中提取的成纤维细胞生长因子、从视网膜中提取的生长因子、从下丘脑中提取的内细胞生长因子和从脑中提取的成纤维细胞。它是由53个氨基酸组成的相对分子质量约为6000的多肽类物质。临床试验证实，表皮细胞生长因子可刺激表面细胞再生，促进角化细胞增殖而使表皮重新组织，它在真皮部分，能刺激成纤维细胞增殖，促进胶原、弹性蛋白、糖蛋白和结构蛋白的合成，形成新皮肤大分子。

EGF是无色、略带乳白的粘液，带特有的气味，pH值5.0～6.5，相对密度1.120±0.010，折光指数1.405±0.005，细菌计数<100个/g。

EGF应用的有效性试验表明，它能延缓皮肤老化，恢复表皮的活力，从而使皮肤恢复柔软、弹性和正常张力，起着防老和抗皱的作用。对促进皮肤和粘膜创伤的愈合、消炎镇痛、防治溃疡也有疗效。EGF已较广泛地用于各类高级医疗保健品，在高级护肤品和口腔用品中也开始应用，各类专利产品很多。

EGF的防腐剂是混合尼泊金酯类和山梨酸钾。最佳增长所需的剂量是质量分数为5％的稀释液。建议使用浓度质量分数为3％～7％[约相当于活性物(10～100)×10^{-9}]。EGF是一种胶体稳定的水溶液，最高可在40～45°C下，加入水相或乳液中。EGF是蛋白质，它与季铵盐不配伍。应贮存于4°C的冷处。

市售商品　Repair Factor FCP (Sederma);表皮生长因子EGP(广东深圳威莉化学品公司、上海奥利精细化工厂、江苏无锡柯兰精细化学品厂)。

7. 胰腺提取物(Pancreas extract)

化妆品因胰腺提取物是来自牛和猪的胰腺分泌物。胰腺有两种分泌物：胰液是一种排入肠道的分泌物，含有包括胰酶在内的几种酶；另一种是内分泌物，含有胰岛素和高血糖素。国外出售的胰腺提取物有两种。

(1) 激肽释放酶[Kallikrein (Waitaki International Biosciences公司)]

激肽释放酶是由猪胰腺提取的一种酶，但也可以从尿中提取。它是一种相对分子质量约为30000的糖蛋白。激肽释放酶是一种丝氨酸蛋白酶，是属于称作激肽释放原酶的一类酶。在蛋白水解时，激肽释放酶能使血液中的球蛋白组分转变为(血管)舒缓激肽或胰激肽，它有很高的生理活性，能从血浆的激肽原释放出具有生理活性的激肽。

激肽释放酶是一种很安全的抗高血压药。局部使用，它是一种血管舒张剂，能促进细胞有丝分裂，伤口愈合，加速氧的摄入并能预防辐射。因为它能增大细胞的渗透性，故能增强营养的吸收。在化妆品中的推荐用量为每克制剂40～65激肽释放酶单位。

(2) 胰酶[Pancreatin (Esperis SpA公司)]

胰酶含有蛋白水解的胰蛋白酶、淀粉水解的胰淀粉酶或α－淀粉酶及脂肪分解的胰脂

酶。市售的胰酶是白色或淡黄色粉状物。它因具有上述这些酶的活性，可用作生物表皮剥离剂，帮助剥离层脱落。

8. 小牛脾脏提取物(Bovine spleen extract)

小牛脾脏提取物是由小牛脾脏多肽所组成，提取液可以是甘油或水。它的甘油提取液是黄色透明液体，有特征气味，pH值4～6，相对密度1.00±0.01，折光指数1.37±0.01，干燥失重60%～80%，蛋白质含量质量分数为0.4%～0.7%，细菌计数<100个/g。

小牛脾脏提取物可刺激皮肤细胞的呼吸，较好地消除积聚在皮肤中的毒素，还能使血液更好地把营养成分输送到角质细胞和成纤维细胞中去。在化妆品方面的应用，包括解毒，排除过量的细胞毒素，使受损害的组织愈合，延缓皮肤老化，辅助皮肤天然再生功能，舒缓外界环境和日晒引起的皮肤不适。一般用量质量分数为2%～10%。

市售商品　Oxydermine(Sederma),Revitalin (Pentapharm)。

9. 牛脊髓提取物(Bovine spinal cord extract)

牛脊髓提取物是一种从牛脊髓中提取的酶经水解所得的脊髓球型蛋白质。它是一种低相对分子质量的小肽，故易通过皮肤扩散。它有使其自身构成螺旋状纤维束结构的性质，与皮肤组织、胶原和弹性硬蛋白的三维结构相似。它也是某些器官，如大脑的结构组织。

市售的牛脊髓提取物是黄色透明液体，具有特征气味，pH值4.0～6.0，相对密度1.02±0.01，折光指数1.360±0.005，干基含量质量分数为2.0%～6.0%，蛋白质含量质量分数为0.5%～1.0%，总细菌计数<100个/g。

主要应用于护肤制品，使皮肤柔软，防止皮肤萎缩，改进皮肤牢度，保持皮肤的正常张力。一般用量质量分数为3%～8%。

市售商品　Tubulines (Sederma)。

10. 小牛胸腺提取物(Calf thymus extract)

小牛胸腺提取物是一种小牛胸腺多肽的混合物。市售产品是淡黄色透明液体，带特征气味，pH值5～7，相对密度1.010±0.005，折光指数1.345±0.005，干基含量质量分数为<5%，蛋白质含量质量分数为0.4%～1.0%，总细菌计数<100个/g。

小牛胸腺提取物具有促进细胞呼吸的作用，辅助皮肤天然再生功能，活化细胞代谢作用，并促进因紫外线损伤或外界环境因素破坏的成纤维细胞的再生，此外，本品对热较稳定。本品适用于护理受损皮肤和易致敏的皮肤。一般用量质量分数为2%～4%。

市售商品　Thymoxine(Sederma),Thymus－peptide (Pentapharm)。

11. 牛眼睛晶状体提取液(Bovine eye lens protain extract)

牛眼睛晶状体提取液是由牛眼睛晶状体蛋白质、水、丙二醇和PEG－8所组成。市售产品为无色透明液体，有特征气味，pH值7.5～8.5，相对密度1.03±0.02，折光指数1.380±0.05，干基含量质量分数为3.5%～6.5%，蛋白质含量质量分数为0.7%～1.4%，总细菌计数<100个/g。它稳定性较高。

这种提取物可保护真皮大分子(弹性硬蛋白、胶原、透明质酸)和生物膜的完整性，能防止皮肤老化，特别对光致老化更为有效。一般用量质量分数为5%<10%。

市售商品　Crystalline(Sederma)。

12. 牛乳腺组织提取液(Bovine mammary gland extract)

牛乳腺组织提取液是一种用牛乳腺组织作为营养的培养基，经细菌生物发酵所制得的一种特殊细胞滤液。市售产品是黄色透明液体，有特征气味，pH值5.0～7.0，相对密度1.005～1.015，折光指数1.335～1.345，干基含量质量分数为2%～4%，蛋白质含量质量分数为0.5～1.0%，总细菌计数<100个/g。

这种提取物有刺激细胞代谢的性质，保持皮肤正常张力，防止组织松弛。主要用于各类护肤膏霜、丰乳霜、按摩霜。其用量质量分数约为3%～5%。

市售商品　GLM N°1(Sederma)。

第六节　海藻类提取物[51,52]

海藻是地球上最古老的植物，它无根、无花也无果。海藻从海洋里吸取营养，并通过孢子进行无性繁殖。根据记录，现有海藻17000种，按其颜色可简单分为绿、蓝、红、棕四大类，其中红、棕两类多数用于一般化妆品和盥洗用品工业。大海每年滋生几百万吨海藻。我国最早在公元3000年前就用海藻治疗胃病；古代波利尼亚人用海藻医疗各种伤口、碰伤和肿块。影响海藻在化妆品工业中广泛使用的因素是它的外表差、有气味、糊状和带有颜色。近年来，提取和分离技术的发展为海藻应用开辟了新的途径。

海藻富含各种维生素：维生素A、B_1、B_2、B_3、B_5、B_{12}、C、E、K、B_c (叶酸)和胆碱。

氨基酸：比氨酸、丙氨酸、精氨酸、甘氨酸、赖氨酸、天冬氨酸、缬氨酸、亮氨酸和异亮氨酸等。

无机物：碘、钙、磷、铁、钠、钾、氯、镁、硫、氮、铜、锌和锰。还有微量元素。

糖类　岩藻糖、甘露糖、木糖、半乳糖和葡萄糖。

其他成分　藻酸、藻酸盐、角叉酸、琼蛋白、蛋白质和粘质等。

海藻提取物有很多优点，它在护发制剂中有明显的保湿效果，还可增加头发的色泽和柔软性，减少头发静电荷，改善头发分叉，增加头发的调理性。对皮肤有保湿、润滑和防皱的作用，还有一定的抗菌、消炎和促进伤口愈合的作用。

市售海藻提取物　Nutrimarine是由小球藻、螺旋藻和绿藻、贻贝和鱼的水提取物。它含蛋白质质量分数高达55%～70%，高含量的B_1，B_2和PP。维生素B_1作为一种辅酶，参与许多酶反应；维生素B_2能减少过量皮脂腺分泌；烟酸是一种能量载体，在治疗日晒引起表皮损害有效。它还具有抗炎作用，促进受伤皮肤愈合，减少皮肤皱纹，推荐用量质量分数为2%～3%。

Oligoceane是含有高百分比的无机元素(锌100mg/kg、铜30mg/kg、锰20mg/kg、钴1 mg/kg的海洋沉积物和牡蛎壳。锌在胶原代谢中有作用，能加速伤口愈合；铜和铁与代谢有关，铜是好几种氨基酸氧化酶的组分，能进入自由基清除剂SOD中去，能催化前角蛋白中SH基的氧化，从而促使角蛋白双硫桥的生成。它是一种氧化酶基的协同因子；锰催化动物组织的氧化一还原反应；钴能活化血清氧合酶，同时又是维生素B_{12}的重要成分。这些微量元素与一般添加的无机离子的活性是不同的，它们能给皮肤提供矿物盐和微量元素，使皮肤再生和平衡。

市售商品　Nutrimarin, Oligoceane, Promarine , DNA Marine, Seromarin

(Sederma);Marine Plasma Extract Ⅲ (Brooks Industries Inc.);Hypneame, Aosaine(SECMA);Devil's Apron,Phytolankton, See－weed(AMI)。

第七节　生物工程制剂

近十几年来,生物工程技术和工业的迅速发展,利用现代分子生物学的理论和实验成果,通过分离、修饰、重组等方法分离出大量的很大实用价值的生物活性物,并已开始应用于医疗、食品和化妆品等行业。如各类细胞滤液、酶类、神经酰胺、透明质酸和软骨素硫酸盐等。

(一) 细菌细胞滤液

细菌细胞滤液是经细胞培养和超滤技术分离的细胞滤液,再添加一些助剂而制成的提取物。在国外它已开始成为高级化妆品的活性添加剂。表1－11－12列出国外市售的一些化妆品用细菌细胞滤液。

表 1-11-12　　国外市售的一些化妆品用细菌细胞滤液产品

商品名(厂家)	组　成	性质和应用
Bioclermine (Sederma)	活性代谢物的细胞滤液,CTFA名为水解大豆蛋白和丙二醇。含葡萄糖、半乳糖、木糖,富含天冬氨酸、谷氨酸、丙氨酸、甘氨酸、赖氨酸、脂肪酸(棕榈酸、油酸、硬脂酸和羟基肉豆蔻酸)	其活性主要来源于细菌培养基产生的肽片断,活性包括对细胞代谢的刺激作用和调节作用,刺激免疫活性,抗炎,抗变态反应和治疗湿疹。增加皮肤弹性。推荐用量3～8%。
Sungen (Sederma)	生物技术细菌滤液,是不皂化的牛油树脂浓集物	自由基清除剂,防晒,抗红斑,抗炎。用于防晒、护肤制品
Capigen(Sederma) Capigen CG	CTFA名为水解大豆蛋白和氨基丙烷磺酸。含细菌滤液,天然氨基牛磺酸(CH_2)的合成同系物、硫粘多糖浸液(海洋来源)。Capigen CG还含有乳过氧化酶	黄色透明液体,带特征气味,pH6.0～7.0,干基含量w=4.0%～6.0%,蛋白质含量w=0.2%～0.4%。调节皮脂溢、生发、养发。用于小瓶头发处理剂(w=5%～15%)和护发素(w=3%～7%)
ECM－CLR (CLR/Henkel Corp)	胞外液。在弱酸性水介质中,经加溶和分散细胞外浆液	促进细胞代谢作用。主要用于高级护肤品和专用护肤液

(二) 酶和酶的复合物

酶的化学本质是蛋白质,具有催化作用的蛋白质称为酶。它和其他蛋白质一样,根据酶的组成成分可分为简单蛋白质和结合蛋白质两类。有些酶,其活性仅仅决定于它的蛋白质结构,这类酶属于简单蛋白质,如脲酶、蛋白酶、淀粉酶、脂肪酶、核糖核酸酶等;而另一些酶,需要加入非蛋白组分[辅助因子(cofactor)]后,才表现出酶的活性,这类酶属于结合蛋白质,其中不能表现活性的蛋白质部分为酶蛋白(apoenzyme),酶蛋白与辅助因子结合后形成的复合物称为全酶(holoenzyme),即全酶＝酶蛋白＋辅助因子。

在催化反应中,酶蛋白与辅助因子所起的作用不同,酶反应的专一性及高效率取决于酶蛋白本身,而辅助因子则直接对电子、原子或某些化学基团起传递作用。

酶的活性很大,对外界条件较敏感,也容易失活,这是酶在应用中最重要的问题。酶往往需要经过修饰后它的稳定性才较好。表1－11－13列出市售的一些化妆品使用的酶和酶的复合物。

表 1-11-13　　一些化妆品使用的酶和酶复合物

名　称	性状和应用	市售商品(厂家)
超氧化歧化酶[53] (Superoxide Dismutase,SOD)	SOD是由人血或动物血红细胞提取的一种酶制剂。SOD最突出的作用是对自由基的清除，它可清除超氧阴离子O_2，因而具有抗辐射、抗炎和抗癌等作用。市售的SOD是黄色或橙色透明液体，或是略带蓝绿色的干冻粉，蛋白质含量1.5～4.5g/L，单位体积酶活力≥1500～3000U/ml。主要用于抗衰老、抗皱、去祛斑、增白的护肤品	GD－1211人体SOD(上海，奥利)，修饰SOD(山西，科尔曼)，SOD(深圳，威利)。Enzyami Active Complexes［由乳铁蛋白，乳过氧化酶和SODas复合物，AMI)
乳过氧化酶、葡萄糖氧化酶、乳铁蛋白、硫代氰酸钾复合物(Lactoperoxidase,Glucose Oxidase,Lactoferrin,Potassium thiocyanide)	这复合物是以葡萄糖五醋酸的浓集物为培养基，乳过氧化酶和乳铁蛋白相结合的细菌发酵产生的酶系统。市售商品为棕色透明液体，带特征气味，pH范围6～7.5，干基含量w=6.5～8.5%，蛋白质含量w=0.8%～1.5%，抗皮脂溢，分解粉刺和抗菌，防头屑，使用浓度约w=4%	SebominesB12(Sederma)
乳铁蛋白，2－硫代黄嘌呤和8－羟基黄嘌呤的结合物 (Lactoferrin,2－Thioxanthine,8－Hydroxy xan thine)	市售产品是桃红－黄色透明液体，pH值7.0～8.0，蛋白质含量w=0.75%～1.0%，干基含量w=4.5%～6.5%，8－羟基黄嘌呤含量w=0.04%～0.08%，乳铁蛋白结合铁w<30%。具有双互补的抗自由基系统的天然复合物，能催化使羟自由基与铁络合，可直接捕捉羟自由基，主要用于抗衰老的护肤品。用量约w=5%	Inferine (Sederma)
L－肉毒碱，辅酶Q_{10}(泛醌)	具有刺激细胞，增强其能量的作用。有清除自由基的活性。用于防老化护肤品用量w=5%～30%	Energisome (sederma)

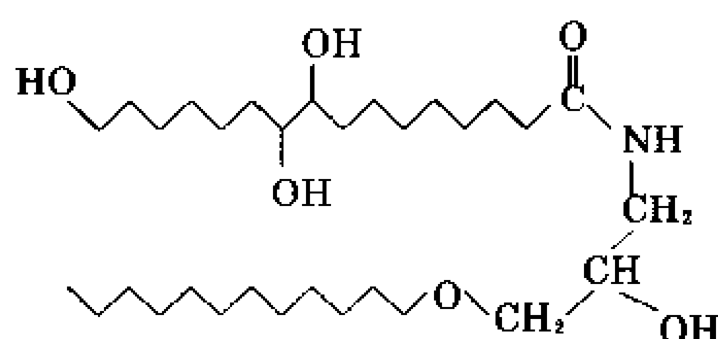
(三) 神经酰胺(Ceramide)[54,55]

神经酰胺是皮肤角质细胞间隙存在的细胞间脂质的主要成分，它与胆甾醇、胆甾醇酯、脂肪酸等两亲分子构成细胞间脂质。神经酰胺又称酰基鞘氨醇。天然神经酰胺主要由牛脑(含脑苷脂糖w=35%、脑苷脂糖硫酸盐w=35%和神经鞘髓磷脂w=15%)和牛脊髓提取的。合成神经酰胺是由高碳醇缩水甘油醚化，环氧化1∶1开环，仲胺酰胺化等三步选择合成法合成，已成功地实现了工业化。天然神经酰胺是D－系(3S,3R)和赤式结构排列的光学活性化合物，人体角质层所含的天然神经酰胺中已发现6类(7种)不同的结构(见下图和下页图):

O
NH
OH
OH

人角质层神经酰胺(2型)

皮肤的保湿机理是基于由皮脂腺经常分泌包覆于皮肤表面的皮脂膜抑制水分经皮肤蒸发和存在于角质细胞内的水溶性吸湿成分(称为天然保湿因子NMF)的两种作用。更深入的研究结果表明，存在于角质细胞间的脂质对皮肤保持水分和屏障功能起重要作用。神经酰胺成为皮肤护理关键的组分。



合成神经酰胺(Ceramide HO3)

市售的合成神经酰胺是近白色的细粉，带有特征气味，纯度>98%，熔点97～100°C，化学分析组成(以质量分数计)：C 68.7%～69.6%，H 11.3%～12.0%。O 16.3%～17.1%，N 2.1%～2.7%。人工合成的神经酰胺结晶性较强，不易单独形成象生物细胞间脂质那样的保持水分的层状结构，但通过与胆甾醇等两亲性化合物混合后能保持水分。合成神经酰胺不溶于水，但可在80°C搅拌下乳化，形成均匀的乳液。

临床实验已证明，合成神经酰胺可组合到真皮的生理结构中去，并增强天然神经酰氨的功能。它的作用是调节皮肤屏障作用和透过皮肤的水分损失，以及增进细胞粘合。主要用于高功能的护肤品。其用量质量分数为0.5%～1%。

市售商品　Ceramide H03 (Sederma), Sphingoceryl Veg(Laboratoires Serobi logiques)。

第八节　控制释放制剂[56~60]

控制释放制剂又称延效制剂或长效制剂。它是指用适当方法延长药物在人体中的吸收、分布、代谢和排泄过程，而达到延长药效目的的制剂。当一些药物或活性物涂敷于皮肤上，开始时浓度很高，很快地达到峰值，经过较短时间以后，浓度很快下降至较低的谷值。药物或活性物浓度峰值和谷值的急剧变化不仅降低了它们的利用率，而且会引起一些副反应，如刺激性、致敏作用等。控制释放制剂早已在药品中广泛地应用。近年来，化妆品工业也大力发展控制释放制剂。化妆品用控制释放制剂与药品的控制释放制剂不同，它主要是指透过皮肤的控制释放制剂，包括胶囊(encapsulation)、微胶囊(microencapsulation)、脂质体和聚合物微球载体(polymeric entrapment)等。此外，还有最近新发展的定标纳米微球(targeted nanosphere)，这种定标纳米微球不仅具有控制释放的性质，而且能于特定部位键合，在这些部位发生活性物的持续释放，它被称为第三代释放系统。

脂质体微囊已在本章第三节讨论过。各类控制释放体系都有其特点和不足之处。脂质体微囊最重要的特点是脂质体双层能有效地传输有效成分和相似于生物膜的作用，但其稳定性和配伍性，以及工艺过程等方面有一些限制。

(一) 包囊和微型包囊(Encapsulation and microencapsulation)[56,57]

包囊和微型包囊是利用合成的或天然的高分子材料将固体或液体药物及活性物包裹成1～5000μm大小的微小胶囊，根据其大小不同，称为包囊和微型包囊，两者没有明显的界线。这类制剂的目的是提高药物或活性物的稳定性，掩盖不良气味，缓释，延效，减少副作用，改善某些制剂的成型性，减少配伍禁忌等。

制备微型包囊的过程称为微囊化。被包裹的药物或活性物称为囊心物。包囊外壳的高分子材料称为包囊材料。囊心物包括：润肤剂、润滑剂、保润剂、维生素、防晒剂、香精、各类提取物和色素等。

包囊材料包括：明胶、阿拉伯胶、淀粉、环糊精、海藻酸酯、聚乙烯吡咯烷酮、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、胶原、多糖类、聚丙烯酸聚合物和硅酮等。

成囊的方法很多，根据不同囊心的性质和囊材的配伍可选用不同的方法。包括相分离凝聚法(如单相凝聚法、多相凝聚法、多层包囊法等)、界面缩聚法、辐射聚合法、物理机械法(如多孔分离法、喷雾干燥法、喷雾冻凝法、空气悬浮法等)。

表1－11－14列出国外市售的一些微型包囊。

表 1-11-14　　国外市售的一些微型包囊

包囊的组成物	性质和应用	市售商品(厂家)
水、甘油、糖原、聚乙基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯	含水分调节剂的包囊，可重构表皮能量贮存系统，舒缓外界对表皮的损伤。用于抗衰老、抗皱、润湿、防晒等类护肤制品	Nano－Elespher Dermo Saccharides (Laboratoires Serobiologiques)
酵母提取物、聚乙基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯	含细胞活化剂和解毒剂的包囊。促进细胞再生。用于抗衰老、防晒、晒后护理、疗效美容化妆品	Nano－Elespher Vita cell (Laboratiores Serobiologiques)
水、棉籽、药蜀葵、甜杏、海藻提取物、氢氧化钠、酒精、黄蓍胶、Carbomer树脂	含海洋生物和植物提取物的包囊。润滑和舒缓作用。用于干性皮肤、过敏皮肤的护理	Elespher Almonderium (Laboratoires Serobiologiques)
海藻酸钙、各种囊芯材料	含各种囊芯活性物的包囊。根据囊芯活性可用于护肤、护发、美容化妆品	Lipo Alginate Capsules (Lipo)
胶原、葡萄糖氨聚糖、各种囊芯材料	稳定的，不同大小规格的包囊。其性质和应用取决于囊芯活性物	Collaspheres (Bioetica)

(二) 聚合物微球载体(Polymeric entrapment)[59~61]

微型包囊对介质的条件较敏感，在压力、摩擦、外壳层溶解的影响下包囊会破坏或泄漏，加工过程不适当的条件和基质配方的变化也影响其稳定性，只要包囊破裂其控制释放功能便消失。这些因素限制了微型包囊在化妆品的广泛应用。近年来，市场上出现了聚合物微球载体就是针对上述缺点而发展的新的控制释放体系，也称第二代媒体的释放体系。这类体系是以吸附作用为基础的聚合物微球载体。微球载体是一些高分子材料制成的微型的海绵状的球体，球体包括或吸附各种不同的药物或活性物，这样构成的释放体系称为微球载体，也称延时释放球体(ChronoSpheres)。

化妆品应用的聚合物微球载体所使用的聚合物包括：甲基丙烯酸共聚物［如Polytrap (Dow Corning)］、三醋酸纤维素［如Liqui Powder (Moleculon)］、聚硅氧烷和聚苯乙烯［如Nanospheres 100(Tri－K Industries, Inc.)］，尼龙［如Elesponge (laboratories Serobiologiques)］、聚氨基甲酸酯/丙烯酸酯聚合物等。

微型载体所吸附的活性物包括：对氨基苯甲酸乙酯、薷醇、过氧化苯甲酰、水杨酸、角鲨烯、角鲨烷、植物甾醇、糖脂、胆甾醇、尼泊金酯类、甘油、胶原、吡咯烷酮羧酸、尿囊素、柠檬酸、维生素A和E、香精、表皮生长因子、细胞吸收因子、着色剂(如D & C Yellow No.11和D & C Green NO.6等)、动物和植物提取物。

微型载体是海绵状固体，它是不会被浸蚀的、不溶的惰性物质，它吸附的不挥发性的活性物质是依靠溶解和浓差扩散将活性物释放出来。它有一定机械强度，不会因磨擦和加压而被破坏。微型载体有如下的功能：

① 把难处理的液态制剂转变为易于使用的粉末，同时也改进产品的外观特性，特别是一些固体的美容化妆品。

② 将一些对介质敏感或不配伍的制剂吸附在球内，使之与介质分隔开，保护这类制剂。

③ 使活性物较长时间、缓慢地释放给皮肤表面。

④ 缓慢的低剂量的活性物传输过程，可降低活性物的副反应(如刺激性和致敏作用)。

⑤ 具有持续释放活性物给皮肤和吸收皮肤分泌物的双重功效，特别适于营养按摩和磨砂膏使用。

各类材料制成的微型载体的球径大小和活性物吸附载量也不同。一般球径为100～2000nm。尼龙微型球体球直径5～20μm，活性物吸附载量:(质量分数计)：棕榈酸黄视酯10%，α－泛酸10%，抗坏血酸10%，生育酚醋酸酯12%，二羟基丙酮25%，氯化羟基铝25%，二甲基硅氧烷5%，甲氧基肉桂酸辛酯20%，透明质酸溶液4%，香精30%。

表1－11－15列出国外市售的一些聚合物微球载体。

表 1-11-15　　国外市售一些聚合物微球载体

微球载体组成	性　质	应　用	商品名(厂家)
尼龙微球载体			
尼龙－6或尼龙－12和活性物	尼龙球吸附活性物：维生素、紫外线吸收剂、香精等	有疗效的美容化妆品和护肤品	Orgasol Microspheres (Elf Atochem)
尼龙－6、粘多糖、颜料	用生物工程制得的粘多糖覆盖的颜料，皮肤亲合性好	主要用于胭脂、粉底	Nylonpoly NSL (Creations Couleus, Biosil)
尼龙－12、山金车提取液、二氧化硅、辛基十二醇、卵磷脂、环状甲基硅氧烷、生育酚醋酸酯、棕榈酸视黄酯	海绵状微球，自由基清除剂，抗炎、护肤、皮肤再生、抗衰老	抗皱、防老护肤品，防晒制品，抗环境因素对皮肤的伤害	Elesponge Oleo－AFR (Laboratoires, Serobiologiques)
尼龙－12、水解小麦蛋白、大麦提取液、二氧化硅、山金车提取液	海绵状微球，增强皮肤弹性和牢固度	用于面部、体部护肤品，苗条减肥制品	Elesponge Firmogen (Laboratoires serobiologiques)
环状二甲基硅氧烷、辛基十二醇、二氧化硅、尼龙－12，磷脂、胆甾醇、糖鞘脂类	润滑剂、成膜剂，使皮肤舒适、润湿	用于美容化妆品	Sphingocery Powder LS 5695 (Laboratoires Serobiologiques)
纤维素微球载体			
纤维素、胭脂红、植物氨基酸	浓的、有生气的天然橙色，显色性好，质软	护肤粉底、美容粉类制品	Cellupoly Annatto (Creation Couleurs, Biosil)
纤维素、焦糖、植物氨基酸	浓的、有生气的天然黄棕色，显色性好，质软	护肤粉底、美容粉类制品	Cellupoly (Creation Couleurs Biosil)

续表

微球载体组成	性 质	应 用	商品名(厂家)
纤维素微球载体			
纤维素、植物氨基酸 D & C红6或D & C红21 或D & C红27	浓的耐久颜色	用于唇膏、胭脂、面粉	Cellupoly Poppy cellupoly Pink Cellupoly Electrik Pink (Creation Couleurs Biosil)
乳糖、纤维素、羟丙基甲基纤维素、颜料	着色剂载体微球，含可用肉眼看得见的活性剂微球(0.5～0.8mm)	透明凝胶和半透明凝胶有可看得见的活性物微球	Unispheres (Induchem AG)
聚苯乙烯微球载体			
聚苯乙烯、二甲基硅醇、透明质酸酯(DSHC)	淡蓝色至白色乳浊悬浮液，与水、乙二醇、乙醇混溶，pH值4～6	营养护肤品	Nanospheres 100 DSHC (Tri－K Industries)
聚苯乙烯、二甲基硅醇－弹性蛋白	淡黄色乳浊液，与水、乙二醇、乙醇混溶，pH值4～6	营养护肤品	Nanospheres 100 Proteosilane C (Tri－K Industries)
聚苯乙烯、二甲基硅醇、1,3－二甲基黄嘌呤乙酸海藻酸酯	乳白色悬浮液，与水、乙二醇、乙醇混溶，pH值4～6	体用护肤品(凿条、减肥产品)	Nanospheres 100 Theophyllisilane C (Tri－K Industries)

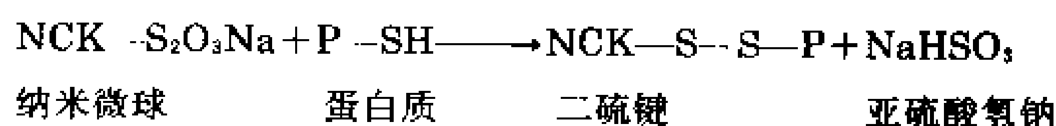
(三) 定标纳米微球载体(Targeted nanosphere)

定标纳米微球载体是一种具有靶向性的微球载体，它不但具有完善的缓释作用，而且能键合于某一特殊位置，在这些部位将活性物持续释放。它的定向作用主要通过微粒的表面涂层实现的，其球面保持原有的物理化学物质，表面涂覆低聚物，形成只有几个分子厚度的一层，这样球体的表面极性改变，可达到选择性的亲合作用。一般化妆品使用于人体表面，它的定标对象是皮肤、头发和指甲，这些部位中含有蛋白质多肽链，链中特殊的氨基酸－半胱氨酸是发生化学键合的结构部位。角朊是一种皮肤及其附属物中的主要成分，富含半胱氨酸，所以成为优先的标靶。

国外出现的100NCK微球载体是一种无机二氧化硅基质制成，微粒中心呈高度网状，外层疏松，这种结构，在表面有一层带官能基的聚硅氧烷网。涂层支撑了一个受保护硫醇官能团，突出于分隔臂的末端。它是一种烷基硫代硫盐盐(也称Bunte盐)，其结构模型如下：



经表面处理后，它遇到角蛋白中的胱氨酸—S—S—键和半胱氨酸—SH就会按下列方程反应：



定标纳米微球载体处于研究开发阶段，随着对其物理化学性质、毒理学评价和缓释作用的滞后效应数据研究的深入，必将获得较大的发展。

参考文献

〔1〕 Idson, B.: Vitamins and the Skin, Cosmetics & Toiletries, Vol.108, No.12, 79～96(1993)

〔2〕 Hermitte, R.: Aged Skin, Retinoide, and Alpha Hydroxy Acids, Vol.107, No7, 63～66(1992)

〔3〕 Mayer, P. etal.: The Effects of VitaminE on the Skin, Cosmetics & Toiletries, Vol.108, No.2, 99～109(1993)

〔4〕 Young－Dae Kim etal.: Polyoxyethethylene Tocopheryl Ethers, Cosmetics & Toiletries, Vol. 108, No.4, 63～75(1993)

〔5〕 Technical Leaflet, Vitamin E Acetate, BASF, 1990

〔6〕 Technical Leaflet, D－Panthenol, an active ingredient in cosmetics, BASF, 1987

〔7〕 Jarrett, A. J. Appl. Cosmetol., Vol.7 33(1989)

〔8〕 Counts, DF. etal. J. Soc. Cosm, Chem., Vol.39,235(1988)

〔9〕 Lawrence, D. J. Invest, Derm., Vol.32, 313(1958)

〔10〕 Prosepio, G, : A New Road for Functional Cosmetics : Biological Precursos, Cosmetics & Toiletries, Vol. 105, Nol0. 67～70(1990)

〔11〕 Vegel, F. G. M.etal. : Tocopheryl Nicotinate－An Active Ingredient in Cosmetics, Vol. 102, No.7, 51～54(1987)

〔12〕 Idson, B.: Steroids in cosmetic, in The Chemistry and manufacture of Cosmetics Vol.4, de Na varre eds., D. Van Nostrand Co., (1975) pp.625～640

〔13〕 Suzuki, K. etal.: The Application of Liposmomes to Cosmetics, Cosmetics & Toiletries, Vol.105, No.5, 65～78(1990)

〔14〕 Lautenschlager, H.: Liposomes in Dermatological Preparations Part I, Cosmetics & Toileties, Vol. 105, No.5, 89～96(1990)

〔15〕 Lautenschlager, H. Liposomes in Dermatological Preparations PartⅡ, Cosmetics & Toiletries, Vol.105, No.7, 63～72(1990)

〔16〕 Hayward, J. A. etal., New Dimensions in the Chemistry of Lipid Menbranes: Potential of Liposomes in Cosmetic Science, Cosmetics & Toileties, Vol. 105, No.7, 47～54(1990)

〔17〕 Junginger, H. E. etal.: Liposome and Niosomes: Interactions with Human Skin, Cosmeties & Toiletries, Vol.106, No.8,45～50(1991)

〔18〕 Downing, D. T.: Lipids: Their Role in Epidermal Structure and Function, Cosmetics & Toiletries, Vol.106, No.12,63～69(1991)

〔19〕 Bader, S. etal.: Cosmetic Applications of Lecithin /Bile Salt Mixed Micelles, Cosmetics & Toiletries, Vol.108, No.6,63～68(1993)

〔20〕 Product Information: Brookosome—Cosmetic Liposomes, Brooks Industries, 1991

〔21〕 Technical Bulletin ,Sustained Release Stabilized Liposomes, Bioetica, Inc., 1991

〔22〕 Singer, S. J. etal: The Fluid Mosaic Model of the Structure of Cell Menbranes, Science, No.175, 720～731(1972)

〔23〕 JP 56,75421, Jpn Kokai Tokkyo Koho(6122/81)

〔24〕 JP 63,201117, Jpn Kokai Tokkyo koho(8119/88)

〔25〕 林启寿编著:《中草药成分化学》,第1版,北京,科学出版社,1977。

〔26〕 国家医药管理局中草药情报中心站编:《植物药有效成分手册》,北京,人民卫生出版社,1985.

〔27〕 中国医药科学院药物研究所编:《中草药有效成分的研究》,第1版,北京,人民卫生出版

社,1972。
〔28〕 江苏新医学院编:《中药大辞典》,第1版,上海,上海科学技术出版社出版,1986.
〔29〕《全国中草药汇编》编写组编:《全国中草药汇编》,北京,人民卫生出版社,1975.
〔30〕 郭晓庄主编:《有毒中草药大辞典》,第1版,天津,天津科技翻译出版公司,1992.
〔31〕 丁景和主编:《药用植物学》,上海,上海科学技术出版社,1985.
〔32〕 王宪楷主编:《天然药物化学》,北京,人民卫生出版社,1988.
〔33〕 肖崇厚主编:《中药化学》,第1版,上海,上海科学技术出版社,1987.
〔34〕 de Navarre, M. G. :Herbal and Phyto Cosmetics ,in The Chemistry and Manufacture of Cosmetics, Vol. 3, de Navarre, M. G. eds., D. Yan Nostrand Co., (1974), pp, 583～605
〔35〕 Scher, S. K.: Botanicals－Myth and Reality, Cosmetics & Toiletries, Vol. 106, No. 6,65～76(1991)
〔36〕 Dorato, S.: Water Soluble Plant Extracts in Cosmetics, Cosmetics & Toiletries, Vol. 102, No. 6, 70～73(1987)
〔37〕 La Cosmetique et La Pharmacie (English Version), Vevy Europe, 1992
〔38〕 Fox, C. : The Naturals: A Literature and Patent Review, Cosmetics & Toiletries, Vol. 102, No. 6, 27～48(1987)
〔39〕 Product Information, Alban Muller International, 1991
〔40〕 Smith ,W. P. etal. : Natural Cosmetic Ingredients: Enhanced Function, Cosmetics & Toiletries, Vol. 106, No.2 65～71(1991)
〔41〕 Dweck, A. C.: Natural Extract and Herbal Oils— Concentrated Benefits for the Skin, Cosmetics & Toileties, Vol. 107, No.5,89～98(1992)
〔42〕 Mckeown, E. : Aloe Vera, Cosmetics & Toiletries, Vol. 102, No.6, 64～65(1987)
〔43〕 Waller, T. : Aloe Vera in Personal Care Products, Cosmetics & Toiletries,Vol. 107, No.8, 53～54(1992)
〔44〕 金德庆译:《新型增白剂熊果苷的开发》,见《日用化学工业译丛》,1991(5),38～40页。
〔45〕 D'Amelio, F.:Gotu Kola, Cosmetics & Toiletries, Vol.102, No.6, 49～50(1987)
〔46〕 Bishop, M. A.:Botanicals in Bath Care, Cosmetics & Toiletries, No.104, No.12, 65～69(1989)
〔47〕 刘建栋译:《用于浴制品的植物成分衍生物》,见《日用化学工业译丛》,1987(3),57～58页。
〔48〕 Burmeister, F. etal. : Vegetable/Plant Proteins in Shampoos, Cosmetics & Toiletries, Vol.106, No.4, 41～46(1991)
〔49〕 Fox, C.: Cosmetic Raw Materials－Literature and Patent Review1985～1987,Cosmetics & Toiletries, Vol.103, No.8 31～56(1988)
〔50〕 Hermitte, R.: Formulating with Selected Biological Extracts, Cosmetics & Toiletries Vol.106, No.2, 53～62(1991)
〔51〕 Dweck, A.: Treasure chest of the deep, SPC, Vol. 64, No.6, 41～43(1991)
〔52〕 Briand, x. etal.: Antiradical Protector From Marine Algae, Vol. 107, No.8, 77～80(1992)
〔53〕 阎家麒等:《修饰超氧化歧化酶的制备,性质及其在化妆品中应用的研究》,见《日用化学工业》,1992(6),4～8页。
〔54〕 Petersen, R. D.: Ceramides－Key Components for Skin Protection, Cosmetics & Toiletries, Vol. 107, No.2,45～49(1992)
〔55〕 黄汉生译:《合成酰基鞘氨醇和高功能皮肤化妆品的商业化》,见《日用化学工业译丛》,1993(6),37～40页。
〔56〕 Miles, J. M.: High－tech Encapsulations In Toiletries Products, Cosmetics &

Toiletries, Vol. 105, No.6,65～66(1990)
〔57〕 Miles, J. M.: How Encapsulations are made and how they work, Cosmetis & Toiletries, VOl. 105, No. 6, 67(1990)
〔58〕 Magill, M. : Microencapsulation for the Personal Care Industry, Cosmetics & Toiletries, Vol. 105, No.6, 59～62(1990)
〔59〕 Sicilicano, A. A. etal, : Controlled Release Using Polyurethane/Acrylate Polymers, Cosmetis & Toiletries, Vol. 107, No.9,123～129(1992)
〔60〕 Parison, V. : Active Delivery from Nylon Particles, Cosmetics & Toiletries, Vol. 108, No.12, 97～100(1993)
〔61〕 Abrutyn, E. S: Polymeric Controlled Release—Topical Cosmetic Applications, Cosmetic & Toiletries, Vol. 107, No.8, 65～71(1992)

第十二章　化妆品的香精

化妆品也有人称它为“香妆品”，可想而知，香精与化妆品的密切关系。香精在化妆品中用量虽少，但它是化妆品中不可缺少的重要原料。香料和香精在化妆品中主要的功能是提供令人愉快的气味，掩盖产品基质气味；有助于产品确立崭新的形象，增强产品对顾客的吸引力。同样基质的产品，往往只需简单地改变所使用的香精就可以变得受顾客欢迎。一些老产品也会因改变香精、包装和广告宣传而树立新的形象，成为畅销产品。

香料和香精的功能不仅在于飘香、美容和香化生活，而且在防病、保健等方面也起着重要的作用。我国《本草纲目》收入的香药有三类127种，它们一般是药性作用比较温和，具有较强的香感和较佳的治疗效果。近年来，随着世界保健事业的发展，出现许多新的保健疗法，例如香疗法(aromatherapy)、森林浴和各类体疗法等。

香料和香精工业与化妆品工业关系虽然密切，但近年来已发展成为相对独立的工业部门。1985年，世界香精工业的销售额为49亿美元，1990年，增至约80亿美元。调香也成为一项工业技术和一门艺术。调香不但与化学和生理学有关，而且与美学和心理学也有密切的关系。调香作品出现了不少新的构思和各种流派。调香师更加专业化，而一般化妆品配方师已逐渐将其工作重点转向化妆品本身，调香配制香精的工作主要由调香师完成。现代化的工业生产为化妆品配方师提供了满足各类产品的要求，并符合潮流的香精和香精基质。化妆品配方师的工作是向调香师提出要求，把香精应用于产品。由于香料和香精的种类很多，成分复杂，使用香精时会遇到各种各样的问题，所以，化妆品配方师应从使用者的角度了解香料和香精的一些基础知识。本章侧重这方面的问题进行讨论，详细论述可参考有关专著[1~8]和文献。

第一节　香料、香精及其分类

香料是香料(有时称为香原料)和香精的统称。从狭义来说，香料只是指香原料，不包括香精，这样的定义也较为准确。这两个名词在国内外文献中，常有混淆。

香料是一种能被嗅感嗅出香气或味感尝出香味的物质。它可能是一种“单一体”，也可能是一种“混合物”。绝对纯的单一体是极少见的。现今，香料作为工业产品(包括天然香料和合成香料)都有一定的质量规格要求。要求香料应具备有一定的香气和香味的感观质量；对人体应是安全的，不含有对人体有害的杂质或污染物；并有一定范围的理化指标，还可与加香介质配伍等。

香料按原料或制法可分为天然香料和合成香料。天然香料是指那些含有香成分的动物或植物的某些生理器官(如香腺、香囊、花、叶、枝、干、皮、根、果、籽等)和分泌物，以及包括从这些组织中或分泌物中经过加工提取出来的含有发香成分的物质。作为工业产品的天然香料主要是指这类提取物，这类提取物的剂型包括：精油(essential oil)、净油

(absotutes)、酊剂(tincture)、浸膏(concrete)、香树脂(resinoid)、单离体(isolate)和粉末(powder)。这类产品的成分组成十分复杂，它是一种多组分天然混合物。天然香料约1500种，常用的约200种。动物香料仅有麝香，灵猫香、龙涎香、海狸香、麝鼠等数种。天然香料主要是植物性香料。天然香料来源很广，香气清新自然，品种繁多、它是配制香精主要的原料。由于天然香料是多种挥发性的有香物质和不易挥发物质的混合物，其中的香气成分的多数随时间变化较大，这会造成整体香气的不稳定性，而且，植物性的天然香料由于植物原料产地的气候、土质和环境的差异，收获季节不同，采香部位不同，其香气和收率也不同，最终产品香气的质量也不同。

广义的合成香料也称为单体香料，分为单离香料和合成香料。单离香料是从成分复杂的天然复体香料分离出来的某些香成分(如从香茅油中分离出来的香味醇、香茅醛)，其工业使用价值较高。狭义的合成香料系指以石油化工产品、煤焦油、萜类等廉价原料，通过各种化学反应而合成的香料。目前，全世界合成香料已发展到6000种以上，通常调香中使用的也有约500～600种。

合成香料按其化学结构分为两类，即天然结构和人造结构。天然结构的合成香料是通过分析天然香料的成分，确定其香成分的化学结构，然后，采用其他原料合成出化学结构与之完全一致的香料化合物，如合成L－薄荷醇、樟脑和香豆素等。这类香料占合成香料中的绝大部分。人造结构的合成香料是在天然香料成分中尚未发现，而其香气与某些天然品相似的香料化合物。如合成麝香、洋茉莉醛和茉莉醛等。与天然香料比较，合成香料价格低廉、货源充沛、品质稳定。随着近代有机合成方法的发展，分离和分析技术的现代化，使合成香料日新月异、不断推陈出新。

香精(perfume 或fragrance)是一种由两种以上乃至几十种或近百种香料(天然香料和人造香料)，通过一定的调香技术配制成的，具有一定香型、香韵的有香混合物。香精又称调合香料(perfumery compound)。香精含有挥发性不同的香气组分，构成其香型和香韵等差别。市售的香精的品种繁多，不计其数。

香精按其用途大体可分成三大类:

① 日用化学用香精　这类香精可再分为: 皂用、洗涤剂用、清洁剂用、劳动保护用品用、卫生用、化妆品用和地板蜡用等。

② 食用香精　这类香精可再分为: 食品用、烟用、酒用、牙膏(牙粉)用和某些内服药用等。

③ 其他工农业品用　塑料制品、纺织品、工业用祛臭剂、杀虫剂、皮革用、文教用品和饲料用等。

此外，近年来出现有香疗法用香精。

香精作为工业产品，具备其质量规格，各生产厂家的质量指标虽有差别，但有些性质是必需具备的。香精应具有一定的香型、香气或香味特征，有一定的香料的配合比例及配制工艺，对人体(外用或内服)是安全的，要符合规定的剂型，可与加香介质配伍，并能保持一定的稳定性和持久性，价格合理。

香料和香精的分类及其相互关系可由图1－12－1较简明地表示。

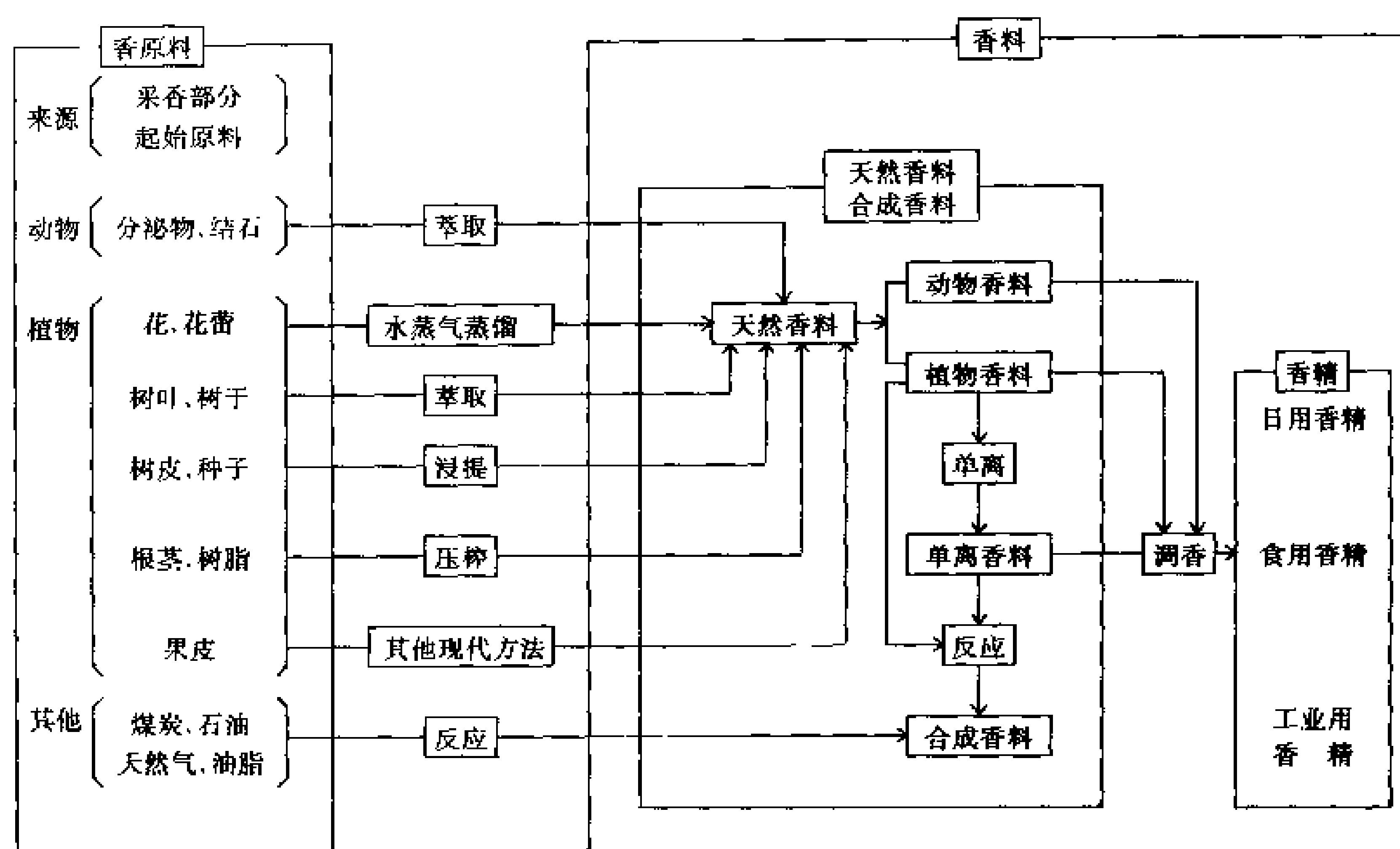


图 1－12－1 香料和香精种类、原料、制法关系图

第二节 嗅 觉 生 理[9~12]

人和一般动物都具有视觉、听觉、触觉、味觉和嗅觉等五种感觉器官。光线刺激视觉器官产生视觉;听觉和触觉是由于压力差的感应结果，因此，视觉、听觉和触觉都属于物理感觉。味觉是和某种物质接触而产生的;嗅觉是和某种物质接近产生的，一些有香气或味道的物质与鼻、口腔中的感觉器官发生化学作用形成香气或味道的感觉。嗅觉和味觉是属于化学感觉。

一、嗅觉的特性

1. 嗅觉的敏锐性

人们已曾发现新生婴儿的嗅觉器官发育比其他感觉器官早。单凭气味，出生6周的婴儿就能辨认自己母亲的气味。正常人的嗅觉敏锐性很高。一般把引起某种感觉的必要刺激的最小量定义为阈值。用mg/kg或μg/kg表示。例如一些物质的嗅觉阈值: 硫化氢5×10^{-4} mg/kg，硫酸二甲酯3×10^{-4}mg/kg，3－甲基吲哚7×10^{-7}mg/kg，氨0.1mg/kg。某些动物的嗅觉是非常敏锐的，一般的现代化探测仪器也赶不上。鳝鱼的嗅觉与犬类匹敌，而人类的嗅觉要比犬类迟钝100万倍。

嗅觉灵敏度的阈值的个人之差相当大，调查研究的结果表明，存在嗅觉敏锐的人和嗅觉迟钝的人情况种种，即使嗅觉敏锐的人也不是对所有气味都敏锐，也可能对某些气味非常迟钝，其极端情况是部分嗅盲。

人的嗅觉灵敏度的阈值也随人的年龄、身体状况有密切的关系。在患各种疾病时也会

引起嗅觉的减退。

2. 嗅觉疲劳(Odour fatigue)和自适应(Self－adapation)

如果接近高浓度的有气味物质，短时间以后，嗅觉对该种有气味物质分子的嗅觉灵敏度会下降，不久就没有感觉，这说明嗅觉很容易疲劳，又称为自适应。但是，这只是对某种气味而言，对其他不同的气味，嗅觉的灵敏度并没有丧失，这就是嗅觉的选择性疲劳。绝对无臭的环境是不存在的，而是我们的嗅觉已经适应，因此，人们即便在恶臭的环境中生活也能忍耐，并且慢慢地习惯起来，感受气味的细胞疲劳，感觉受到抑制，丧失气味感，对该种气味产生了自适应性。此外，如果人的注意力分散到其他方面时，也会感受不到气味，这就是对该气味习惯了。

调香师能利用嗅觉选择性疲劳，降低其对香精主要组分的灵敏度，以便证实或嗅出微量组分的存在。另一方面，由于嗅觉容易疲劳，产生自适应性，所以，即使是危险的气体，也感觉不到，这会造成危险。调香师的工作室也应保持清新的空气，以减少背景的气味对评香的干扰。

3. 嗅觉减退(Hgposmia)

随着年龄的增长嗅觉的灵敏度下降，根据经验估计，在成人20～70岁时期每20年嗅觉的灵敏度减半，即20岁人的嗅觉灵敏度是60岁人的4倍。在同一年龄组内，吸烟者和不吸烟者其灵敏度差别不大。在吸烟、饮食后10min嗅觉灵敏度会降低;受冷或发烧嗅觉灵敏度约降至原来的1/4，这类现象称为嗅觉暂损。

4. 嗅盲(Anosmia)

嗅盲是指完全丧失嗅觉功能，一般的嗅盲往往是由于头盖骨神经功能不健全或临床和先天性缺陷引起的。人群中只有约0.2％的人会出现嗅盲，这些人不能嗅觉到任何气味，但高浓度、能刺激鼻腔内三叉神经的化学物质，也会引起刺激的感觉。完全嗅盲的人较常被误认为也失去味觉，味觉和嗅觉是有区别的。部分或选择性嗅盲较广泛，这些患者不能嗅觉到某些气味，但对某些物质的味觉是正常的。

其他嗅觉系统问题还有嗅觉过敏(hyperosmia)、嗅觉功能障碍(dysosmia)和失认(agnosia)等。嗅觉过敏是由于生理因素，对某些香气或气息的嗅感不正常，或是特别敏感，或是特别迟钝，例如一些妇女在排卵期对麝香很敏感。

嗅觉功能障碍是指患者不能正确描述所感觉的气味，如当有恶臭时，认为没有气味，某些特殊气味，误认为一般的气味。

失认是指患者有区别气味的能力，但不能分类、证实并正确表达出所闻到的气味。

5. 感觉强度与刺激强度的关系

有香物质的浓度不管怎样高，其香气的强度不是随之同步增长的。关于感觉则有

Weber－Fechner定律:

$$I=C\ \log S$$

Stevens定律:

$$I=CS^{k} \quad 或 \log I=k\log S+\log C \quad (k约为0.5)$$

式中: I——感觉的强度;

S——刺激的强度;

C和k——常数。

从Weber－Fechner定律中可看出，嗅觉强度与气味刺激强度的对数成比例，例如，气味物质即使被消除了90％，但其感觉强度却仍然残留1/3。

从上述两定律看，消除或抵消气味较困难，要调制令人喜爱的香气，常用变调方法，使某些气味以适合的比例混合后，改变整体的气味，这是调香的基础。

二、嗅觉系统信息的传输过程

近年来，随着神经科学、分子遗传学、生物化学和免疫学对大脑神经活动研究的重大进展，嗅觉的分子生物学也取得较大的发展。特别是有气味物质的结合蛋白质的发现(鼻粘液中富含的蛋白质)，有助于阐明嗅觉系统信息传输的生物化学机理和解释嗅觉的各种特性。

生物学和生理学的研究结果表明，人和高等动物的鼻子中存在有五种能独立地对空气载带的化学物质有响应感的系统，其中包括：主嗅觉系统、三叉神经、犁鼻骨器官、中隔神经和末稍神经。主嗅觉系统是主要的嗅觉响应系统。三叉神经系统(即颅侧神经V)对一些刺激剂，如香烟的烟雾、酸和碱类化学药品有响应，这部分神经分支也伸展至口部，对有味的食物敏感，在眼内三叉神经的分支对空气载带的刺激物有响应。人类的犁鼻骨系统已退化。对其他的两类感官系统了解较少。

有气味的物质必需具有蒸气压，使其分子能到达鼻子附近。大多数人能闻到气味的物质的相对分子质量范围在250～300之间，因此，大多数有香气和香味的物质的相对分子质量都在这个范围。成年人的鼻子和嗅觉系统如图1－12－2。

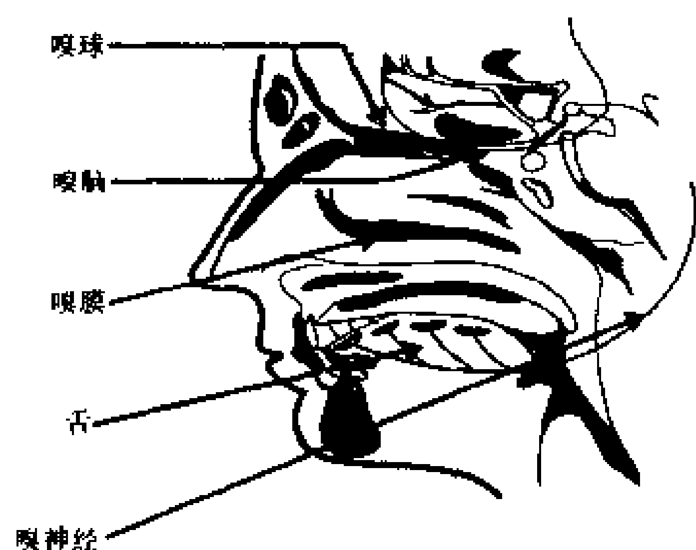


图 1－12－2 成年人的鼻和嗅觉系统

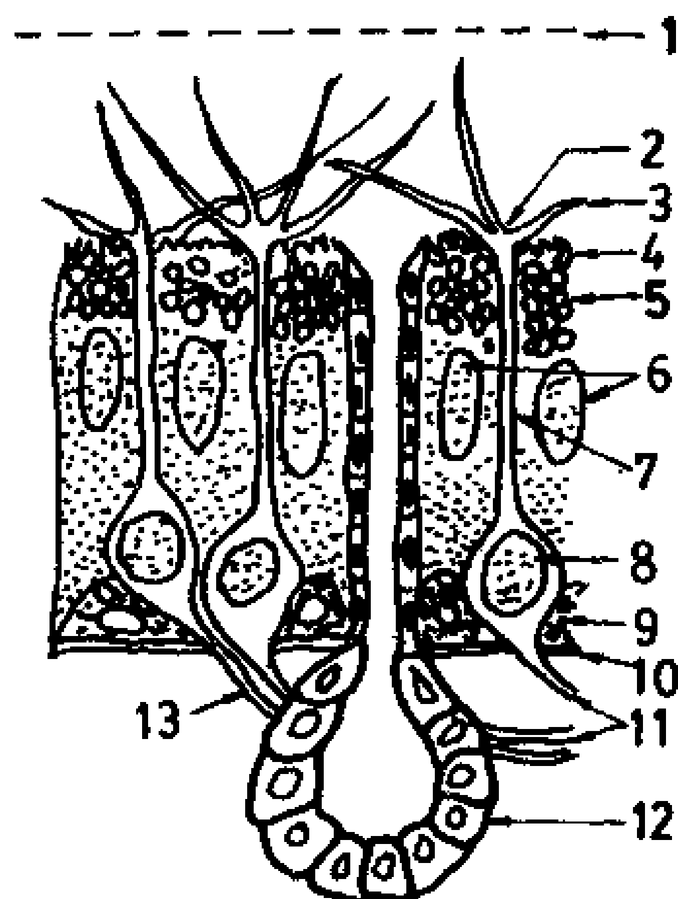


图 1－12－3 嗅上皮的构造

1—嗅粘液 2—嗅小胞 3—嗅纤毛
4—微小绒毛 5—分泌颗粒 6—支持细胞
7—嗅细胞的树突 8—嗅细胞 9—基底细胞
10—基底膜 11,13—嗅神经 12—嗅腺

人类接受气味的部分是位于鼻腔前庭部分的嗅上皮(图1－12－3)，在这里密集排列着一种叫作嗅细胞的感觉细胞，它是嗅觉神经元(图1－12－4)。嗅觉神经元是双极神经细胞，非常小，胞体在核的部分略粗(直径约5μm)，从核向嗅上皮表面伸展部很细，这部分称为嗅树突(直径为0.1～0.2μm)，到达嗅上皮表面时，末端又稍微变粗。这部分称为嗅小胞，这里生长着几根至几十根总是在不断自发运动的纤毛(称作嗅纤毛)。在鼻腔两侧，各有5千万个这样的嗅细胞(即嗅觉神经元)。从嗅细胞长出的纤毛是细胞数目的10倍左右。嗅纤毛在嗅上皮粘膜的粘液内不断运动和伸展，接近表面时便曲折向横发展。

在正常呼吸过程中，挥发性物质的分子被空气载带至粘液表面，进入粘液便和无数伸延着和蠕动着的纤毛相遇，被嗅纤毛吸附，这是产生嗅觉的最初过程。

较高级动物的嗅上皮十分相似(图1－12－3)，其厚度约为150～300μm，面积约为2.5cm^2。它主要是由两种细胞组成;嗅细胞和支持细胞。嗅上皮是由这两种细胞并列组成，上面覆有从这两种细胞分泌的粘液，粘液层厚约100μm，粘液具有保护微细组织的作用和供给Na^+，K^+，Ca^{2+}，Cl^-等阳、阴离子的作用。

嗅细胞是嗅觉神经元，它把接收到的刺激强度、经历时间和全部性质的信息进行检测、编码和传送。首先将信息传至嗅胞，然后，再传至大脑较高级的皮质中枢。嗅觉神经元是大脑中唯一可以有规律地死亡和再生长的神经元，它们的寿命约一个月，遇到有毒的环境，其寿命变短。支持细胞的作用是将嗅细胞树突部分分隔开，并分泌粘多糖覆盖嗅上皮表面。

嗅觉第1级中枢是嗅球。由嗅细胞伸展至嗅球的神经纤维是无髓神经。轴索是从神经元的细胞伸出(图1－12－4)，并向外输送冲动的一根单独神经纤维，在大神经中的轴索有髓磷脂形成的鞘(神经鞘)，而该处的神经轴索没有髓磷脂形成的鞘。当这些纤维到达嗅球时，它们与僧帽细胞(嗅球的主要细胞)的树突形成很多神经腱，这些神经腱象缠绕在轴线上的一串东西，形成小球状的网格。在这里，约千个嗅细胞的信息被收集，只与一个僧帽细胞连结。这就意味着大量的信息被压缩，特征信号被提取。

在嗅球中可观察到如图1－12－5所示的局部神经腱独特的网络。末梢小球细胞、粒状细胞和僧帽细胞之间树突－树突共轭互嵌的神经腱起着抑制神经腱的作用。树突是神经元体的较短的分支状突起部分，与其他神经元的突出部分发生接触，并从突出处将冲动传人神经元体内图1－12－4。如图1－12－5所示的"短的回路"在嗅球内到处可见。互嵌的神经腱回路是反馈系统，通过该系统接收如图中箭头所示的来自其他受感神经元的刺激作用。复合的抑制回路将激发和抑制的信号处理，构成综合的信号。通过这一历程可有效地鉴别气味和改进嗅觉的灵敏度。最后，来自嗅球的信息再传至中枢神经系统进行确认、鉴别和记忆等。在中枢神经系统处理信号的过程较复杂，其机理还不很清楚，暂不作说明。

综上所述，嗅觉信息传输和处理主要由三部分组成: (a)嗅上皮的嗅觉信息的传输; (b)嗅球内神经网络信息的传输和处理; (c)嗅神经中枢对气味的确认、鉴别和记忆。

不同的感觉神经元具有不同分子的感觉器，每种感觉器探测的有气味分子的谱较窄。人具有鉴别很多气味的能力，也间接地证实了嗅觉系统分子感觉位置的说法。气味物质结合蛋白的发现和证实进一步肯定了这种观点。

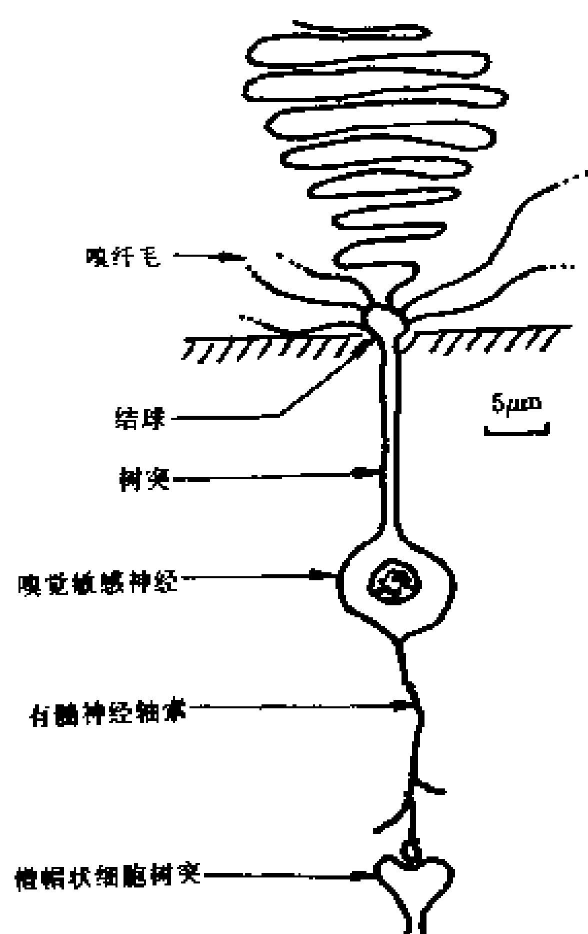


图 1－12－4 嗅觉神经元简图

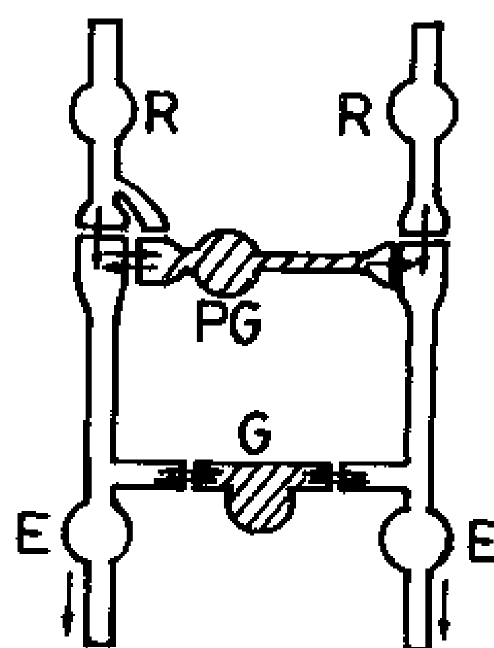


图 1－12－5 在嗅球中局部神经腱联结简图

R—嗅觉感受神经元 E—僧帽细胞

PG—周小球细胞 G—颗粒细胞

三、嗅觉系统信息传输过程的生物化学

近几年，已在嗅觉神经元的纤毛发现了一些关键的蛋白质，这些蛋白质能与气味物质反应，称为气味物质结合蛋白(Odorant－binding protein,简称OBP)。并且，完成了气味物质，离子和细胞内“第二信息使者”作用的评估。这些研究成果使嗅觉生物化学获得较大的进展。

当某种有气味分子被空气载带，进入鼻粘膜，它被特定的感受体吸附，并与之结合(图1－12－6)。最近，已证实气味感受体是一个大家族，一种有气味的物质可能与这些感受体家族的一种支族结合。当与有气味物质结合后，感受体使特定嗅觉的G蛋白(鸟苷三磷酸结合蛋白)活化。其次，由于核苷酸ATP(即腺苷三磷酸)在活化的腺(嘌呤核)苷酰环酶的作用下转变为环腺苷酸CAMP，这样G蛋白使信号放大。最后CAMP活化了离子通道，使阳离子进入细胞，因而使之引发动作电位。

上述以实验为基础，从分子生物学的角度提出的嗅觉系统信息传输机理，有助于我们解释嗅觉系统的特征、灵敏性和调节作用。嗅觉可分辨立体异构体的气味也是基于感受体的多样性。一个单一的气味分子能诱发一个放大酶响应的串级放大器，使离子通道开放到最佳状态，达到最大的灵敏度。同样，这一理论也能根据特定感受体和离子通道的暂时变化解释嗅觉的适应性。此外，不可逆磷酸化、感受体的甲基化和酶对离子通道的调节对嗅觉系统信息的传输都有影响。

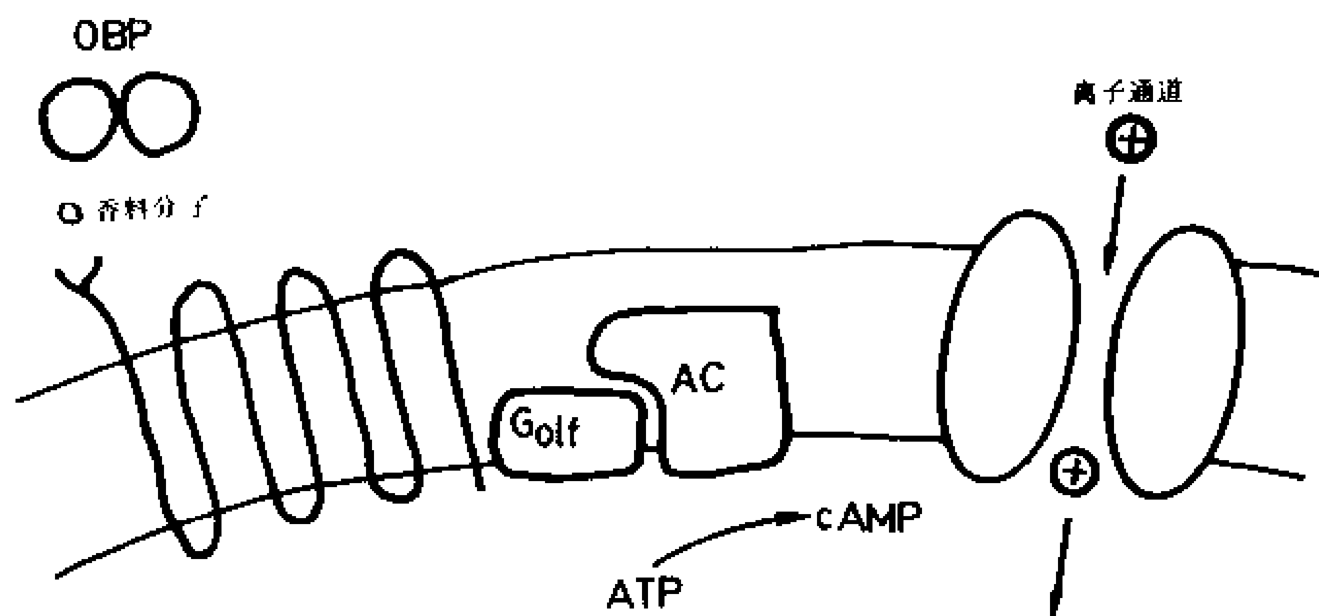


图 1－12－6 分子传输嗅觉信息机理模型

OBP 气味物质结合蛋白 Golf—鸟(嘌呤核)苷三磷酸结合蛋白
AC—腺苷酰环酶，它把ATP(腺苷三磷酸)转变为CAMP(环腺苷单磷酸)(一个OBP亚单位直径约为5nm)

第三节 香料香气的分类

众所周知，气味的种数非常多，调香师经常使用的香料有几百种甚至千余种，其香气各有不同，为了在调香工作中的选择和应用方便，评香时比较香气有较接近的标准，对香气进行分类是很有必要的。对于初学调香者和化妆品配方师来说，这也是不可忽略的基本知识。国外文献中记载的香气分类方法很多，各有所长。从化妆品配方的角度和从适用方面考虑，本节只介绍几种较实用的分类方法，详细情况，可参看有关文献[1,2]。

一、香气的表现

一般描述香气的方法有多种，都是从不同的角度用合适的语言表达。国外一些研究工作者和专业协会尝试制定较适当形容气味术语的清单，对香气的种类和品质进行描述，但由于感观性质的描述较复杂，很难推广和实行。恰当描述香气不仅对调香和评香很重要，而且对化妆品的介绍说明和广告宣传也是有很大的影响。表1－12－1和表1－12－2介绍一些描述香气的常用术语。

表 1-12-1 表现香气常用术语

表现方法	常用术语
借用感觉用语	
嗅觉	灼烧、刺激、芳香
味觉	甜、酸、苦、辣、甜酸、涩、新鲜
视觉	白、红、紫、黄、天蓝、海洋色、明快、发暗
皮肤感觉	冷、热、温、暖、轻快、强烈、柔软、光滑、坚硬
其他	轻、重、圆滑

续表

表现方法	常用术语
借用感情用语	高级、浓味、敏感、丰富、强烈、温和、新鲜、心情愉快、优雅、粗犷、性感、女性气质、男性气质、喜爱、嫌恶
借用具体物品比喻	油臭、药臭、土臭、金属臭、各种花香、家禽臭、奶臭、粪臭、女人臭、男人臭、肥皂臭(详见表1-12-2)
借用物理和化学用语	强和弱、干和湿、厚和薄、扩散性好和不好 酸性气味、乙醇气味、合成制品气味

表 1-12-2　　按具体物品比喻表现香气及其代表性香气

香气类别	代表性香气
醛香(aldehydic)	直链烃、汗或海产气、直链醛类气
动物香(animalic)	类动物气、灵猫和嗅粪素典型气
膏香(balsamic)	甜、香兰素香气
樟脑和草药香(Camphoraceous/herbal)	樟脑、桉树、鼠尾草
柑桔香(citrus)	柑桔类果皮油
土香(earthy)	潮气、湿土、特别是雨后湿土
鲜花香(floral)	花朵香
水果香(fruity)	水果香气
青香(Green)	新鲜捣碎叶和新割的草
药香(medicinal)	酚、消毒剂和酚皂
金属香(metallic)	典型金属表面，如硬币
薄荷香(minty)	类薄荷气
苔香(mossy)	地衣、藻类和一般树木生长菌类
粉香(powery)	甜、粉香样
树脂香(resinous)	树脂香
辛香(spicy)	烘烤香料，如月桂、人参
蜡香(waxy)	蜡烛样
木香(woody)	新锯木香，一般指雪松和檀香木

二、扑却(Poucher, W.A.)的香气分类[6]

著名英国调香师扑却评定了共330种天然和合成香料及其他香物质，依据它们在辨香纸上挥发后留香时间长短将其分为头香、体香和基香三大类。并把在不到一天就嗅不到香气的香料，定其系数为"1"，如此类推，将留香时间最长的定为"100"，把330种分别定为1～100之间的系数，1～14划为头香、15～60的划为体香，62～100的划为基香或定香剂(表1-12-3)。这是一种以香料的香气相对挥发度为基础的分类方法。其实用价值较大，配合其他香气分类，可根据扑却的挥发时间表的特定数字选择香料进行调香，可避免一些不必要的实验。这种分类的缺点是未能说明各种香料的音韵。

表 1-12-3　　挥发持续时间表(1～14为头香，15～60为体香，62～100为基香)[16]

系数	品　　名
1	苯乙酮、苦杏仁油、乙酸异戊酯、苯甲醛、乙酸苄酯、乙酸乙酯、乙酰乙酸乙酯、苯甲酸甲酯、绿花白千层油(Niaouli)
2	甲酸苄酯、玫瑰木油、苯甲酸乙酯、蒸馏白柠檬油、芳樟醇、桔子油、水杨酸甲酯、乙酸辛酯、乙酸苯乙酯、甲酸苯乙酯、丙酸苯乙酯、水杨酸苯乙酯
3	月桂酸苄酯、芫荽子油、对甲酚甲醚、乙酸对甲酚酯、异丁酸对甲酚酯、对异丙基苯甲醛(即枯茗醛)、丁酸环己酯、甲酸癸酯、二甲基苄基原醇、乙酸二甲基苄基原酯、癸炔羧酸乙酯、水杨酸乙酯、对甲基苯乙酮、没药油、麝香酊($w=3\%$)、异丁酸辛酯、胡薄荷油、橙叶油、黄樟油、绿薄荷油、松油醇
4	二甲基辛醇、枯茗油、香茅油、桉叶油、苯甲酸、香叶酯、薰衣草油、丁酸甲酯、香桃木油、壬醛、苯乙醇、鼠尾草油，对甲基水杨酸甲酯
5	二甲基苯乙酮、苯乙酸乙酯、意大利橙花油、乙酸壬酯、乙酸松油酯、对甲基苯甲醛
6	桃金娘月桂叶油、香柠檬油、莳萝子油、香橼油、甲酸香茅酯、玷玔油、苯乙酸异丁酯、苯甲酸芳樟酯、苯甲酸乙酯、乙酸甲基苯基原酯、葡萄油
7	丙酸异戊酯、茴香油、异丁酸苄酯、丙酸苄酯、庚酸乙酯、香叶醇(geraniol, Java)、姜油、辛炔羧酸甲酯、壬醇、三色堇油、日本荷薄油、芸香油、艾菊油、白百里香油、紫罗兰净油($w=10\%$)、异丁酸香叶酯、乙酸癸酯
8	水杨酸异戊酯、水杨酸苄酯、柏木油、斯里兰卡，香茅油、乙酸香茅酯、邻氨基苯甲酸乙酯、香叶醇(Geraniol ex palmarosa)、苯甲酸异丁酯、水杨酸异丁酯、柠檬油、丙酸芳樟脂、橙花醇、玫瑰醇、法国玫瑰油、土荆芥油、异戊酸苯乙酯
9	二甲基壬醇、丁酸香叶酯、麝香蓍油、月桂叶油、大茴香酸甲酯、乙酸橙花酯、美国薄荷油、穗熏衣草油、万寿菊油、红百里香油
10	苦艾油、洋甘菊油、二苯甲烷、二苯醚、大茴香、酸乙酯、杂薰衣草油、乙酸芳樟酯、甲基苯乙醇、苦橙油、丙酸苯丙酯、丁香酚甲醚
11	丁酸异戊酯、胡萝卜子油、毕澄油、癸醇、格蓬(Galbanum)油、风信子净油、脱色蜡菊净油、大叶钓樟油、桂酸芳樟酯、甲酸芳樟酯、独活(Lovage)油、狭叶胡椒(Matico)油、水仙净油、肉豆蔻油、辛醇、防风根油、甜橙油
12	肉桂酸甲酯、庚炔羧酸甲酯、法国橙叶油、肉桂酸苯乙酯、丙酸松油酯、戊基苄基醚
13	苯乙酸对甲酚酯、榄香油、鸢尾凝脂、苯丙醇
14	罗勒油、卡南加油、小茴香油、柠檬草油、黄连木油、甲基紫罗兰酮、含羞花净油、玫瑰草油、乙酸苯丙酯、异丁酸苯丙酯、木樨草净油
15	对甲基苯乙酮、乙酸肉桂酯、甲酸肉桂酯、爪哇香茅油、欧莳萝油、愈创木油、洋茉莉醛、甲基吲哚、苏合香油、保加利亚玫瑰油
16	大茴香酸异戊酯、丁香酚、苯乙酸苯丙酯、野百里香油
17	蜜蜂花油、四氢香叶醇
18	藁精油、甘牛至油、鸢尾净油、异丁酸苯氧基乙酯、异戊酸甲基苯基原酯、紫罗兰叶净油
19	异丁酸苯乙酯、优质防臭木油
20	香紫苏油
21	苯甲酸戊酯、圆叶当归籽油、大茴香醛、山菊根油、榄香树脂、吲哚、甲位紫罗兰酮、乙位紫罗兰酮、邻氨基苯甲酸甲酯、没药树脂、法国迷迭香油、乙酸十一酯
22	异丁香酚苄醚、桂叶油、丙酸肉桂酯、丁香油、甲酸香叶酯、邻氨基苯甲酸芳樟酯、橙花水净油、苯基甲酚醚
23	金雀花净油、甲氧基苯乙酮、欧芹油
24	乙酸大茴香酯、南洋杉木油、苯甲烯丙酮、桂皮油、肉桂酸乙酯、糠基羟基丙酸乙酯、非洲香叶油、法国香叶油、西班牙香叶油、乙酸香叶油、黄水仙油、马尼拉依兰净油

续表

系数	品名
25	异丁香酚甲醚
26	柠檬桉油、N-异丁基邻氨基苯甲酸甲酯、苯乙酸甲酯
27	苯甲酸香茅酯、二甲基代对苯二酚
28	丁酸肉桂酯
29	香苦木皮油、波蓬香叶油
30	麝葵子油、小豆蔻油、姜草油、白柠檬油
31	橙花油
32	十二酸乙酯、对甲基苯丙醛
33	大根香叶油
34	芹菜根油
35	N-甲基邻氨基苯甲酸甲酯
38	酒花油
40	海索草油、丙酸玫瑰酯、波蓬依兰油
41	肉豆蔻衣油
42	乙酰基异丁香酚、肉桂酸戊酯、肉桂叉基甲基原醇
43	甲酸丁香酚酯、肉桂酸异丁酯、大花茉莉净油、玫瑰净油、晚香玉净油
45	乙酸龙脑酯、肉桂油
47	大茴香醇
50	十二醇、十二醛、苯丙醛、十一醇、苦橙花油
54	乙酸柏木醇
55	橙花叔醇
60	苯乙酸苄酯、柠檬醛、甲酸玫瑰酯
62	苯乙酸异戊酯
65	天然肉桂醇
70	水杨酸芳樟酯、脱色大花茉莉油
73	金合欢净油
77	甲基萘基甲酮
79	灵猫香膏
80	羟基香茅醛
85	苯乙二甲缩醛
87	辛醛
88	β-甲基-β-苯基缩水甘油酸乙酯(即杨梅醛)
89	兔耳草醛
90	格蓬树脂、防风根树脂、鸢尾油树脂、乙酸玫瑰酯、香脂檀油、龙蒿油、脱色花框大花茉莉净油
91	苯乙酸乙酯、丙位-十一内酯(即桃醛)
94	圆叶当归根油、桦芽油
99	山菊花油
100	乙酰基丁香酚、龙涎香酊($w=3\%$)、甲位戊基肉桂醛、戊氧基异丁香酚、安息香香树脂、二苯甲酮、桦焦油、海狸香净油、人造肉桂醇、广香木油香豆素、扁柏油、癸醛、乙基香兰素、丙位-壬内酯(椰子醛)、愈创木醇酯类、蜡菊净油、异丁香酚、苯乙酸异丁香酚酯、岩蔷薇浸膏、苯乙酸芳樟酯、甲基壬基乙醛、人造麝香、橡苔浸膏、乳香油及树脂、广藿香油、胡椒油、秘鲁香脂、苯乙酸、众香子油、苯乙酸玫瑰酯、东印度檀香油、苏合香香树脂、苯乙酸檀香脂、吐鲁香膏、甲香豆浸膏、乙酸三氯甲基苯基原酯、十一醛、香兰素、岩兰草油

三、我国调香工作者的香气分类

我国调香工作者经过长期的实践，结合我国的具体情况和文化发展背景，对香料的香气分类进行了研究。从调香应用入手，结合各类香气间的区别和联系，先将香料的香气划分为花香和非花香两大类。花香方面又分为四个正韵和四个双韵；在非花香方面分成十二类(表1－12－4)。并分别依次排列出花香型辅成环和非花香型辅成环(图1－12－7)，用以说明它们之间的前后联系环渡的意义。

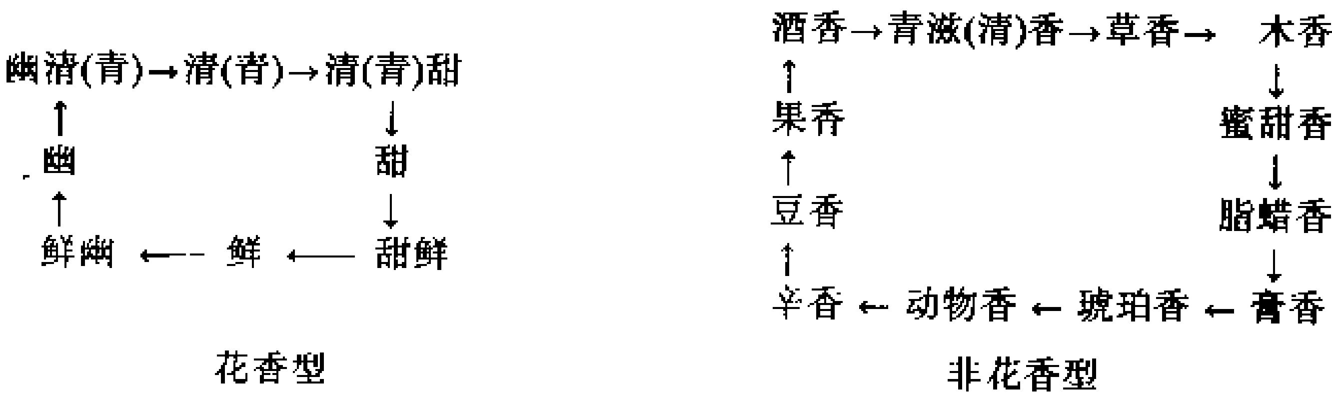


图 1－12－7　香韵辅成环，环渡示意图

表 1-12-4　　香料香气分类简表

香气类别	代表性的天然香料品名
1.花香	
(1) 清(青)韵	薰衣草、穗薰衣草、杂薰衣草、洋甘菊
(2) 甜韵	玫瑰(月季)
(3) 鲜韵	茉莉、白兰、苦橙花、依兰－卡南加树兰
(4) 幽韵	晚香玉、水仙花
(5) 清(青)甜韵	香石竹
(6) 鲜甜韵	风信子、栀子花
(7)鲜幽韵	紫(白)丁香
(8) 幽清(青)韵	桂花，木樨草、合金欢、含羞花
2. 非花香	
(1) 青滋(清)香	紫罗兰叶、香柠檬薄荷、芳樟，玫瑰木、玳玳叶、(苦)橙叶、白兰叶、橡苔和树苔、亚洲薄荷和椒样薄荷、留兰香、蓝桉叶、杜松子，松针
(2) 草香(芳草与草药)	香茅、柠檬桉、冬青与地檀香、菖蒲，迷迭香、百里香、缬草、甘松、苍术
(3) 木香	广藿香.柏木、檀香、香附、岩兰草、香苦草、愈创木、桦焦
(4) 密甜香	鸢尾、玫瑰草、山萩、香叶、姜草
(5) 脂蜡香	喃叶油
(6) 膏香	安息香、秘鲁香、吐鲁香、苏合香.乳香、格蓬、没药
(7) 琥珀香	香紫苏，圆叶当归、麝葵子、岩蔷薇，防风根
(8) 动物香	龙涎香、海狸香、灵猫香、麝香
(9) 辛香(包括焦草香和烟草香)	芹菜籽、葛缕籽、小豆蔻、芫荽籽、姜、八角茴香、小茴香、甜罗勒、丁香罗勒、丁香、斯里兰卡桂叶、桃金娘月桂叶、肉桂、月桂叶、黄樟、肉豆蔻、洋葱
(10) 豆香	黑香豆、香荚兰豆
(11) 果香(包括坚果浆果香和瓜香)	香柠檬.柠檬、柠檬草、防臭木、山苍子、白柠檬、圆柚、甜橙、桔、苦橙、苦杏仁
(12) 酒香	康酿克

四、奇华顿(Givaudan)公司的香气分类

瑞士奇华顿公司是一香精香料的专业公司，1985年销售总额为3.25亿美元，居全世界第二位，占1985年全世界香精香料销售额的6.6%，1961年，该公司发用各种花香与非花香型分类法并把常用的合成与单离香料归入各香型。奇华顿公司的香气分类是着重于香型。该公司产品在我国销售较多，了解其香气分类，对调香、香精应用都有一定的参考价值。这种分类方法强调香型，但忽略了各种香料在各种香型的作用或地位；而扑却的分类法着重于香料在香精中的香气组成层次和作用，却又忽略了香型。现将奇华顿公司的分类法摘录如下:

(1) 刺槐花(Acacia)
(2) 金合欢花(Cassie)
(3) 含羞花(Mimosa)
(4) 香石竹(Carnation)
(5) 素心兰(Chypre)
(6) 三叶草(Clover)
(7) 兔耳草(Gyclamen)
(8) 栀子花(Gardenia)
(9) 晚香玉(Tuberose)
(10) 玫瑰(Rose)
(11) 茉莉(Jasmine)
(12) 依兰依兰(Ylang Ylang)
(13) 香罗兰花(Wallflower)
(14) 风信子(Hyacinth)
(15) 忍冬花(Honeysuckle)
(16) 葵花(Heliotrope)
(17) 山楂花(Hawthorn)
(18) 香豌豆花(Sweet Pea)
(19) 西洋山梅花(Syringa)
(20) 橙花(Orange Flower)
(21) 苦橙花(Neroli)
(22) 紫丁香(Lilac)
(23) 铃兰(Lilg of the Valley)
(24) 草兰(Orchid)
(25) 水仙花(Narcissus)
(26) 黄水仙花(Jouquil)
(27) 薰衣草(Lavender)
(28) 木樨草花(Mignonette)
(29) 菩提花(Linden)
(30) 广玉兰花(Magnolia)
(31) 紫罗兰花(Violet)
(32) 香叶(Geranium)
(33) 馥奇香(Fougere)
(34) 新刈草(New Mown Hay)
(35) 蜜香(Honey)
(36) 鸢尾(Orris)
(37) 防臭木(Verbena)
(38) 松树(Pine)
(39) 琥珀(Amber)
(40) 灵猫(Civet)

第四节　调　　香

调香是指调配香精的技术与艺术，就是将几种乃至数十种天然及合成的香料通过一定的调制技艺配制出具有一定香型、香韵的有香混合物，这种调合的香料通常称为香精(perfumery)。

调香不仅是一项工业技术，同时也是一门艺术，它既需要丰富的配方技术经验，又需要灵敏的嗅觉和艺术修养。调香不是简单地把不同香气的香料混合，而要达到各组分相互调和，具有一定的香型和风格、令人愉快的气味等，这是一门很高的技艺。

一、调香中常用的术语

(一) 香气或香味描述用语

气味(odour) 是嗅觉器官所感觉到的或辨认出的一种感觉，又称为气息。它可能是令人愉快芳香的气味(aroma)，也可能是令人厌恶的气味。

香味(flavor) 是指令人感到愉快舒息的气味和味感的总称。主要用于描述食品香料。

香调(tone或note) 又称香韵、是用来描述香料、香精和加香制品中带有某种香气的调韵，但不是其整体香气的特征。通常引用有代表性的具体实物来表达或比拟，例如带有玫瑰香韵或带有动物香韵等(表1－12－2)。

香型(type) 是用来描述某种香精或加香制品的整体香气的类型和格调，包括一些具体实物的比拟和带嗜好及感情色彩的用语。

(二) 描述香精香气结构的用语

头香(top note) 也称顶香，它是香精中最易挥发的组分产生的香气。头香作为整体香气中的一个组成部分，扩散能力较强，能使整个香精的香气提起(lifing)、轻快和有效。没有头香的香精显得很平淡，气味不怡人。在嗅辨的头几分钟，给人以初步的印象，这对香精的形象是很重要的。用作头香的香料很多，如柑桔油、桉树脑和癸醇等。

体香(body note) 也称中段香(middle note)，它是香精的中等挥发性组分产生的香气，是香精的主体香气，代表了香精的特征，其香气能在相当长的时间中保持稳定和一致。体香是香精的主要组成部分。用作体香的香料，如香茅醇、苯乙醇和丁子香叶油等。

基香(basic note) 也称尾香(end note)，它是香精中挥发性低的组分或某些定香剂产生的香气，留香时间长，即使干后也有香气，有些香气可保持几天或几周，甚至几个月。

(三) 描述香精组分作用的用语

基体(basic) 当香料混合时，有些组分含量很高，而另一些组分含量很低。如果各组分含量相近，则香精的气味平淡，不会怡人。一般，在制备香精时先把含量高的组分混合，然后，添加其他含量低的组分，使其香气更圆润。那部分高含量香料混合物称为香精的基体。调香时一般先配基体。

香基(bases) 也称不完整香精(part－perfume)和半香精(semi－perfume)，它是用数种以上的香料配制成具有某香气特征的混合物，它不是完整的香精，不直接用于加香产品中，仅供构成完整香精的一个组分。为了节省调香师的时间，国外不少香精公司均配制香基供自用或销售，已有较简单的香气类型，如玫瑰香基、青香香基和香石竹香基等。

和合剂(blender) 也称和合香料，它是用来调和主体香料的香气，使香精中单一香料的气味不至于太突出，而产生协调一致的香气。某些化合物和合某些香料混合物特别有效，这类化合物称为和合剂，如茉莉香精的和合剂常用丙酸苄酯，松油醇等;玫瑰香精则以芳樟醇、羟基香茅醇作和合剂。

修饰剂(modifier) 也称矫香剂，其作用是用某种香料的香气去修饰另一种香料的香气，使之具有某种特殊效果的香气。修饰剂用量很少，其香气常与主体香气无关，例如玫瑰香精可含有辛香气味的修饰剂。

定香剂(fixative)　也称保香剂，其作用是调节调合成分的挥发度，使香精留香时间加长，香气稳定，即尽量长久地保持其原来的香型或香气特征。定香剂是通过与香精中较易挥发组分的物理化学作用(如包膜、分子间静电吸引和氢键等)使其蒸气压降低，从而减慢其蒸发速度。定香剂对香精的气味贡献不大，某些定香剂也起着修饰剂的作用。它是相对分子质量较大、沸点较高的物质，如大环化合物、固体物质、有香味的树脂胶等都可作定香剂。定香剂品种很多，动物性定香剂如天然麝香是最好的定香剂，植物性定香剂与合成定香剂一起使用更为普遍。

二、香精配方设计所需的信息

香精作为调香师的艺术作品，是具有艺术属性的，不同时期有不同的潮流，存在着不同的流派。调香师的责任是配制出顾客满意，符合潮流，畅销的香精产品。这不仅是配方技术的问题，而且涉及到美学、心理学和市场经济等方面的因素。在香精配方设计前，必须收集足够的使用和应用方面的有关信息。这些基本信息包括下列各方面:

① 香精用于何类产品　各类产品对香精的要求不同，调香师应了解产品的配方，以正确地平衡其头香、体香和基香，并注意与产品基质的配伍问题。

② 香精产品的销路　这个方面的信息不仅是市场开拓问题，而且关系到各国之间的地理位置的差别，对香精喜爱的倾向，人口构成和法规的要求。一些国家对气雾产品的挥发性有机化合物的管制法规加强，这影响到对香精的要求[13]。Cooke[14]在英国Sandpiper香精研究所建立了世界最大的香精数据库，包括了美国、日本、法国、英国和德国等五国的80类产品顾客对香精的嗜好和其他资料。Hoppe[15]等人根据1920～1986年的大量统计资料，提出了数学模型，模拟和预测各大类香精的发展趋向。

③ 香精配方成本的限制和约束　香精往往是产品中最昂贵的原料，香精的价值在整个产品成本中所占的份额随产品的种类和使用香精的品级而改变。使用优质的香精有助于改进产品的形象，有利于最终产品的销售。

④ 产品的市场形象　这方面的信息提供了产品的功能和表现感情色彩的形象。香型必需与市场概念和产品牌子的形象相配合。

⑤ 产品设定的货架寿命　包括在商店货架和使用者家中的货架寿命。

⑥ 最终产品使用的包装类型　调制或使用香精的类型必须与产品颜色、外观及包装图案相协调。Sponbergs[16]等人较详细地评论香精的颜色匹配关系，提出了评估模式。

⑦ 最终产品使用的频度　产品经常暴露于大气的氧中，不同的包装暴露的情况也有所不同。要求使用的香精有一定耐氧化的能力。

以上的说明也可供化妆品配方师选用香精时参考。

三、调香的方法

调香师完成了香精配方的设计后，需着手实行配制。首先，将体香的香原料混合，然后，加人基香的香原料，在获得了较满意的香气平衡和调合后，再加人头香的香原料，使之产生怡人的，更具特色的香气。最后，还可利用和合剂、修饰剂和定香剂等进行细致的润饰，使香气更完美。

在配方设计和调香时，还需考虑香精在最终产品中使用的工艺问题，如酸、碱稳定性，热稳定性，与产品基质的配伍等问题。最终是添加至产品中通过配方试验来验证。

现今，市售各种类型的香基很多，从香基出发开始调香是省时有效的，经济成本也是可行的。

四、简单香精配方实例

1. 玫瑰香精

这类型的香精的主要基体是香茅醛、香叶醇、橙花醇和苯乙醇。这些成分混合后，呈现出弱的玫瑰香气。使用固体结晶的定香剂，如苯酮、乙酸三氯甲基苯基甲酯(TCMPC)和水杨酸苯酯等，也可使用液体定香剂苯乙基苯乙醇。这些定香剂稍有玫瑰的气味，可把玫瑰气味延伸至尾香。所用的调合剂包括里哪醇、萜烯醇和肉桂醇等，它们能赋予香精花香气味。简单的玫瑰香精配方如下：

香料	功　能	质量分数/%(溶液)
苯乙醇	基　体	41.70
玫瑰醇	基　体	34.00
里哪醇	调合剂	2.50
肉桂醇	调合剂/定香剂	5.00
苯乙基苯乙醇	定香剂	1.00
TCMPC	定香剂	6.00
玫瑰精氧化物(w=10%DEP溶液)*	头　香	0.40
十一烯醛(w=50%DEP溶液)	头　香	0.40
香茅醇乙酸酯	修饰剂	3.00
波旁香叶油	修饰剂	1.00
α-紫罗兰酮	修饰剂	3.00
三叶芽油	修饰剂	1.00
柠檬油	修饰剂	1.00

* DEP－邻苯二甲酸二乙酯

2. 丁香香精

下述的简单的丁香香精配方中，α－萜烯醇是高纯度产物，不含β－萜烯醇，这是很重要的。如果使用的α－萜烯醇不纯净，配得的香精就会表现出不愉快的类松树的气味。

香　料	功　能	质量分数/%(溶液)
α－萜烯醇	基体/调合剂	30.00
里哪醇	基体/调合剂	6.50
苯乙醇	基体/调合剂	9.00
羟基香茅醛	基体/调合剂/定香剂	10.00
肉桂醇	基体/调合剂/定香剂	10.00
水杨酸苄酯	定香剂/修饰剂	15.00

香　料	功　能	质量分数/%(溶液)
胡椒醛	定香剂/修饰剂	5.00
茴香醛	修饰剂	5.00
苯乙醛	修饰剂	1.00
二甲基乙缩醛	修饰剂	1.00
茉莉基	修饰剂	6.30
异丁子香酚	修饰剂	1.00
吲哚	修饰剂	0.20

第五节　评　香

评香是指对比香气或鉴定香气。评香是调香师和化妆品配方师的一项基本功。评香的对象包括香料、香精和加香产物。评香者要进行嗅觉器官的训练，使能灵敏地辨别与记忆各类香料的韵调和各类香精的香型等。

(一) 评香的评议项目

① 识辨出被评议样品的香气特征，如香韵、香型、强度、扩散性、留香持久性和香气的平衡等。

② 从心理学和美学的角度评定其新颖性、独创性、格调和魅力

③ 内在质量的评定，如颜色、浊度、加香对基质臭气的掩蔽能力等。

④ 作为香精质量检查评香，主要是了解其真伪、优劣、有无掺杂等。

⑤ 作为研配香精过程的评香，主要嗅辨其香韵、头香、体香、基香、协调程度、香气的稳定性和颜色的变化等。

(二) 评香必须注意的事项

① 要有舒适、清洁和宁静的场所环境，室内通风适当，室内墙壁和家具等最好是不易吸附气味的光滑塑料板面，以便容易随时清洗。室内在不使用时不能放置任何有香物质。评香者进入室内不得穿有香的工作服，最好使用清洁无气味的工作服、帽和鞋。不宜吸烟。

② 评香者在评香时应处于良好的健康状态，特别是鼻子嗅觉状态是良好的。评香时思想要集中、全神贯注，不要受先入的观念限制。根据样品香气的强弱和特点、评香者的嗅觉能力来掌握评辨的时间间隔，以免引起嗅觉疲劳。

③ 要有严格选择和保持良好的标样，标样最好用深色玻璃小瓶保存、装满并密封好，备有详细的品种、等级和产地等详细说明。

④ 辨香时要使用辨香纸。液体样品使用厚度适宜的吸水纸，一般0.5～1cm宽10～18cm长，可从窄口瓶中蘸样，浸入深度约为1cm。固体样品宜有8cm×100cm的白纸片盛放。闻香时保持要一定距离，绝对不能使鼻子触及样品。

⑤ 要随时记录辨香的结果。可利用事先印制好的评香表格，评香者根据自己的体会，用确切的词汇描述评香结果。

一些香料香精公司为了收集多方面的信息，以适应市场竞争的需要，经常组成两种类型的评香小组。一种是消费者和中间商店的商人组成的一般小组，主要反映消费者的爱好

倾向和潮流;另一类是专家组进行专业性的评定。两方面的结果互相补充,形成综合性的评定结果,对新产品的开发和市场竞争都是很有益处的。

第六节　香精的稳定性和安全性

一、香精的稳定性及其贮存

香精的稳定性主要包括香精本身的稳定性和香精加入到某种介质(或基质)制成最终产品后,香精与介质之间的相互影响作用。

香精本身的稳定性主要表现在两个方面: 一是香型或香气的稳定性、即香精能否在一定时期和条件下基本上保持其香型或香气;二是香精的物理化学的稳定性,如变色、形成沉淀物等。这两方面稳定性往往是有联系或互为因果的。香精与介质的相互影响作用是两者的配伍问题。这问题对最终产品的性能和质量有极其重要的影响。

形成香精不稳定性的原因可归纳如下:

① 香精中某些分子之间发生的化学反应(如酯化、酯的交换、酚醛缩合、醇醛缩合、泄馥基形成等)和与空气中的氧之间氧化或聚合反应(醇、醛和不饱和键的氧化)。

② 在光、热和微量金属离子的作用下,诱发香精中某些活化分子的物理化学反应(如某些醛、酮和含氮化合物等)。

③ 香精中某些成分与介质中某些组分之间的物理化学反应或配伍不相容性(如介质pH值的影响面水解或皂化,表面活性剂的存在引起加溶,某些组成不配伍产生混浊或沉淀等)。

④ 香精中某些成分与产品包装容器的材料之间的反应。

这些不稳定性因素的作用往往不是单一的,其作用结果是一种综合的效果,使香精的香型或香气变化,加香产品变色,混浊、析出沉淀、乳液分层,粘度变化等。此外,还可导致加香产品的外观和功能的改变,包装容器的变色和变形。

由于香精的组分很多,纯度差异较大,很难根据香精的化学成分的性质来判断香精的稳定性。容易发生变色的香料包括: 月桂油、肉桂油、肉桂叶油、肉桂醛、柠檬醛、丁子香油、乙基麦芽酚、乙基香兰素、丁子香酚,胡椒醛、吲哚、异丁子香酚、麦芽酚、邻氨基苯甲酸甲酯、泄馥基的基本成分、硝基麝香、喹啉、水杨酸酯、甲基吲哚、橡苔、合成橡苔和香兰素等。此外,还有一些天然植物和动物提取的浸膏和香树脂等颜色较深、也较容易变色。

香精本身的稳定性和加香产品的稳定性试验可通过两种方法进行。一种是货架寿命试验,就是模拟正常存放和使用的条件,在不同间隔的时间内,取样进行感觉评价和物理化学性质测定,这是最基本和最可靠的方法,但考察过程往往需要几个月或一年。另一种方法是强化试验,包括加温法、冷冻法和光照法,详细方法可参考有关工业标准。

香精的贮存条件对香精的稳定性有很大的影响。香精最好贮存在有色玻璃容器内,但实际上由子运输困难,很少采用。最好贮存在不锈钢或有特殊衬里的铁罐中,铝容器中保存以半年为限,不要使用衬里有破损的金属罐,金属离子的存在会使香精变色和变味。贮罐应有很紧密的封盖,保存在户内低温的地方,在有条件的情况下,最好保存在2～4°C温度

下，避光、热贮存。如果容器为部分充满，罐内上部空间充氮气，以防止香精的氧化。要在远离明火并有良好通风的场所处理和保持香精，防止其中的可燃性挥发组分着火。不可用塑料容器贮存香精，因为香精对塑料有较大的渗透性，会使塑料容器变软，造成溢漏或胀裂，引起火灾。某些容易氧化或聚合的香精，可在启用后添加抗氧化剂，或稀释和空间充氮法以防止氧化。

二、香精的安全性

香料香精的应用日益广泛，遍及人们日常生活的各方面，其应用和销售量不断增加(1985年世界销售额为49亿美元，平均增长率5.4%)，加香产品引起的安全问题日益受到人们的关注。香料香精的安全性已成为香精工业、食品工业和化妆品工业非常重要的问题。

关于食用香料香精，世界各国都有一些法规和规定。美国《食品化学品法规》(FCC)公布GRAS品种清单(即一般公认为安全的)。欧共体的"欧洲委员会"(EC)对食品香料的安全使用也有正式规定。日本有《食物添加剂公认书》规定了若干种食用香料的要求。我国有《食品添加剂使用卫生标准GB2760－86》，将食用香精分为两类：允许使用的香料和暂时允许使用的香料。

关于日用香料香精的安全卫生管理方面，目前，国外只有民间组织在进行，实行"自发自控程序"(Voluntory self－regulation programs)的行业管理[17]。1966年，由世界上43家较大的香精香料公司出资在美国设立了非营利的机构"香料研究学会[18](Research Institute for Fragrans Materials, Inc.,简称RIFM)从事有关香料(不包括香精)的安全问题的研究。主要是收集香料及有关原料样品进行分析测试，向学会成员提出安全测试和评估的方法，与各国政府或有关部门合作进行香料安全性的测试工作并评估其结果，推动学会成员和同行采用、实施统一的测试和评估的方法。

RIFM组织由毒理学家、药物学家和皮肤学家组成的专家组对9项毒理学的测试进行评审，并把结果通过各种方式告知学会成员，使其引起注意，但RIFM不作出"肯定可用"(pesitive)或"不准使用"(negative)的决定。此外，还按期对被测试的香料，写出专论，陆续刊登在"食品和化妆品毒理学"(Food and Cosmetic Toxicolegy)期刊内，迄今为止，已公布了1000多个品种的专论报告。

1973年，在比利时首都布鲁塞尔成立了国际香料香精协会(International Fragrance Association,简称IFRA)，订立了"开业章法"(Code of Practice)，包括实施范围、术语定义、开业生产的基本要求和日用香料的安全应用。IFRA设有技术顾问委员会，负责收集日用香料安全性的文献资料，并与RIFM协作，互换有关情报，并及时通知各成员组织有关香精的安全性的建议。

RIFM香精安全性试验的项目与内容包括：(a) 急性经口毒性试验。(b)如急性经口毒性试验的$LD_{50} \leqslant 500mg/kg$时，要进行急性皮肤毒性试验。(c)皮肤刺激性试验。(d)眼睛刺激性试验。(e)皮肤接触致敏作用试验。(f)光敏中毒和皮肤光敏作用试验。

1985年2月，RIFM公开了第十三次"开业章法"修正内容，列举了63个香料品种，其中36种为禁用，27种为限制使用，并列出使用规定。虽不是法规，但仍有一定的权威性。

我国GB7916—87化妆品组分中禁用的物质也包括一些品种的香料，也可作为参考。

香精在化妆品应用的安全性问题主要是加香产品与皮肤、眼睛、粘膜、头发和指甲等接触引起的副反应。据统计每种香精都会对一些人有致敏作用，但不能认为有少数人有致敏作用，该香精就不安全，而应按统计数字进行评估。根据Nater的报道[19]各国香料使用引起的副反应有差别(表1－12－5)，但都有一定的比例。在考虑香精安全性时，应区分加香产品是用后清洗(wash－off)，还是留在皮肤或人体某一部位(leave－on)的区别。两者对安全性的要求是不同的。

表 1-12-5　　　　香料引起副反应的统计

统计机构或国家	副反应的百分率/%	统计年度(时间)
美国化妆品制造商统计	1.6(35/8399)	1975(18个月)
美国医院统计	4.4(31/698)	1977(12个月)
美国FDA统计	3.6(21/589)	1974(3个月)
西班牙研究统计	19.5(38/210)	1983
荷兰的统计	4.5(9/202)	1979(12个月)
美国消费者报告	5.0(31/626)	1979(12个月)

香精的组成是复杂的，其中某些组分有刺激作用，有时可添加另一种本身有刺激性的组分使其刺激作用下降或消失，这种方法称为猝灭(quenching)，例如，肉桂醛对大多数人有较强的皮肤刺激作用，然而，它与肉桂醇和丁子香酚混合后，猝灭作用发生，刺激性消失;苯乙醛有刺激性，添加等量的苯乙醇后，刺激性消失，也可安全使用。

香料香精引起的皮肤过敏和刺激症状包括[20]：显型香精过敏性皮炎(Overt fragrance allergic dermatitis)、隐型香精过敏性接触皮炎(Covert fragrance allergic contact dermatitis)、过敏性接触皮炎(Allergic contact dermatitis 简称ACD)、光致刺激作用或光致毒性(Photoirritation或Phototoxicity)、光致接触皮炎(Photoallergic contact dermatites，简称PACD)、非免疫性接触荨麻疹和免疫性接触荨麻疹(Nonimmunologic and immunologic contact urticaria)，以及主观刺激作用(Subjective irritation，又称亚临床接触性荨麻疹)。这些症状已引起皮肤学家和病理学家的注意，但确切的诊断有困难，病原也很难准确发现。

表1－12－6～1－12－8列出一些易引起致敏的香料[21]。

表 1-12-6　　　　一些临床报道有致敏作用的香料

肉桂醇(cinnamic alcohol)	苯乙醇(benzyl alcohol)
羟基香茅醛(hydroxycitronellal)	水杨酸苄酯(benzyl salicy late)
香茅醛(citronellal)	香豆素(coumarin)
肉桂醛(cinnamaldehyde)	茉莉香(jamine)
香叶醇(geraniol)	秘鲁香脂(Balsam of Peru)
异丁子香酚(isoeugenol)	树苔净油(treemoss absolute)
丁子香酚(eugenol)	橡树苔净油(oak moss absolute)
茴香醇(anisyl alcohol)	

表 1-12-7　　一些有致敏作用可低浓度使用的香料

乙酰基异戊酰(5－甲基－2,3－己二酮)[acetylisovalery(5－methyl－2,3－hexanedione)]	肉桂树皮油(Cinamonbark Oil)
2,4－二羟基－3－甲基－苯甲醛(2,4－dihydroxy－3－methyl－benzaldehyde)	无花果叶净油(fig leafabsolate)
六氢香豆素(hexahydrocoumarin)	顺式－2－己醛基二乙基缩乙醛(trans－2－hexanal diethyl acetal)
顺式－2－己醛基－二甲基缩乙醛(trams －2－hexanal dimethyl acetal)	α－亚己基烯戊烷(α－hexylidene cyclopentane)
蓋二烯甲酸酯(menthadienyl formate)	圆柚酮(nootkatone)
亚丙基－2－苯并[C]－呋喃酮(Propylidene phthalide)	硬尾醇(sclareol)
亚洲安息香(styrax Asian)	马鞭草油(Verbenaoil)

表 1-12-8　　一些致敏作用可"猝灭"的香料[22,23]

香料名称	说明
香芹烯氧化物(carvone oxide)	
金合欢醇(farnesol)	
肉桂醛(cinnamic aldehyde)	与等质量肉桂醇、丁子香酚或右旋苧烯同时使用，可防止致敏作用
柠檬醛(citral)	与其用量质量分数25％的右旋苧烯或混合柑桔萜烯或甲位蒎烯同时使用，可防止致敏作用
苯乙醛(phenylacetaldehyde)	与等质量苯乙醇或二聚丙二醇同时使用，可防止致敏作用
肉桂醛，邻氨基苯甲醛泄馥基(cinnamic aldehyde methyl anthranilate Schiff Base)	与丁子香酚(2：1)混合，使用，可防止致敏作用

第七节　香精在化妆品和盥洗用品中的应用

化妆品和盥洗用品种类繁多，各类品种和剂型的基质的理化性能也各异，即使同一类型的基质，由于其所含组分，特别是活性组成，也有很大的差别，另外，加香的工艺条件也不同，它们对香精的要求也有区别。产品的配香从香型选择开始，到加香配制出顾客满意畅销的产品是产品开发计划的重要组成部分。

为产品配香一般有两种途径。一种是提出要求，委托香精公司为产品配香，调香师与化妆品配方师共同合作完成最终产品的调香工作。另一种途径是按照产品的要求，选定香精公司已定型销售的香精进行配伍试验，或选用香精公司提供的香基，进一步修饰，进行配伍试验。前者是一些大的化妆品公司和名牌产品采用的途径，能充分地发挥调香师和化妆品配方师的专长及合作精神，能高质量地完成配香工作，但历时长，成本较高。后一种途径省时、成本低，只要认真筛选也可获得满意的结果，但香型受到一定程度的限制，要创造出有新意的产品存在一些困难，然而，大多数中、小型化妆品公司采用这种途径。由于香精

生产专业化程度的提高，香精生产公司可售出各种各样专用香精供化妆品配方师选用。国内绝大多数化妆品厂都采取后一种途径。

产品配香一般需要经历三个阶段：(a)香型选定，小样调香和评香；(b)小样香精的加香试验，加香产品的香气类型、香韵、持久性、稳定性和安全性的初步评估；(c)试配香精大样，做加香产品的大样应用试验，质检部门对产品的物理化学性质评估，专家小组对感观质量评估和代表性的消费者试用评估。一般，每一阶段工作基本上达到要求后才进人下一阶段的工作。根据评估和反馈的信息改进产品的质量，这几个阶段可能需要反复多次进行。

化妆品和盥洗用品的配香不只是调香技术和工艺问题，它与产品的形象、广告和商业竞争、消费者的心理学和嗜好及潮流、市场学、经济成本和有关化妆品的法规都有着密切的关系。Blakeway[24]和Porter[25]对化妆品配方应考虑的问题作了较详细的评述。

化妆品和盥洗用品的种类很多，现将它们的配香要求分别叙述如下。

一、香 水 类

按产品香精的含量多少可大体上划分为香水、化妆香水和古龙水。

(一) 香水(Fine fragrance)

又称高级香水，以区别于一般泛指的香水类产品。这类产品香精含量质量分数为15%～20%之间，可高达25%～30%。最常用纯净的乙醇为介质(经过脱臭去杂)，有时添加小量色素、抗氧化剂和紫外线吸收剂，使产品稳定。使用的香精应为醇溶性的和光稳定性好的高级香精香水产品。香气幽雅、细致协调，既要有好的扩散性使香气四溢，又有一定留香能力，香气诱人，能引起人们喜爱，还有一定创新格调，且安全性高，不沾污衣物。近年来，倾向使用喷雾型包装，要求香精蒸发后固态残留物少，以免堵塞喷头。

高级香水的香型是随潮流变化的，近年来，盛行青香和自然香。一般分为女用和男用香水。女用香水香型包括：

1. 天然花香型(Basic floral)

① 单花香与多花香　以玫瑰香、大花茉莉香、风信子、鸢尾香、铃兰香、晚香玉香、忍冬花香、紫罗兰香为主的单花或多花香。

② 花香为主带醛香

③ 花香为主带东方香。

④ 花香为主带素心兰香。

2. 醛香型(Aldehylic)

① 正醛香。

② 醛香多花香。

③ 醛香带素心兰香。

3. 素心兰型(Chypre)

多花香，带果香，多柑桔香、木香，带粉香、多麝香香，多青香，多花香，带花香、木香、东方香，带琥珀香、粉香，带重型花香、橙花香等。

4. 辛香香型(Spicy)

带冬青香,带东方香,带青香,带风信子香,带花香等。

5. 东方香型(Oriental)

带花香、琥珀香、木香,带醛香,带薰衣草、香荚兰豆香,多辛香香、青香、花香、香荚豆香等。

男用香水的香型包括:

1. 新鲜花香型(Fresh floral)

带东方香,带草香,带素心兰香,带木香,带青香、辛香香,柑桔香、大茉莉香、木香,多青香、辛香香,带花香等。

2. 烟香香型(Tabac)

带素心兰香,花香、青香、辛香香,带花香、动物香等。

3. 素心兰香型(Chypre)

带花香,带黑醋栗花蕾头香等。

4. 东方香型(Oriental)

带花香,带辛香香,带柑桔香、豆香,带素心兰香,花香、蜜香等。

(二) 古龙水(Colognes)

香精含量质量分数为3%~5%之间,乙醇浓度质量分数为70%~80%。古龙水的介质是乙醇-水的体系,一些香精的水溶性较差,直接用于古龙水会造成不稳定或混浊,添加加溶剂可增加香精的溶解度。古龙水使用的香精的档次较高级香水低,它主要使用对象是男性、典型古龙水以柑桔、香柠檬、橙花、甜橙、柠檬、橙叶等香型为主,可带薰衣草、迷迭香、岩兰草香,也有用素心兰型加辛香和木香。曾经流行过浓烈的辛香和木香,近年来,流行青香和自然香。

化妆香水也称盥用香水(Toilet water),基本上属于这一类。有些文献认为化妆香水香精含量略高一些(w=5%~8%),其界线是不明显的,都是以乙醇-水的体系为介质。花露水也属这类。

须后水(Alter-shave)也可看作古龙水,香精含量质量分数约为2%,往往选择一些清爽、有凉快感的香精。

二、膏霜和乳液类[26,27]

膏霜和乳液类化妆品的种类较多,它们都属乳化体系,可分为两种类型:水包油型(O/W),如雪花膏、粉底霜、乳液类;油包水型(W/O),如冷霜、香脂、清洁霜、按摩霜、夜霜、营养霜和卸妆膏等。香精组分会根据其溶解性质分配在水相和油相中,结果使两相的气味完全不同,如果乳化体系乳化得很好,其差别在感观上不会表现出来。香精也会影响乳化体系的流变性,它一般会使体系变稀,对其产品贮存稳定性有影响。乳化体系一般呈奶白色,应避免使用较深色或变色的香精,这会影响基质的外观。

膏霜和乳液类产品加香的主要目的是掩盖基质原料的脂蜡气味,使产品更赋有美感和魅力,被消费者所接受和欢迎,也使产品形象更有利于广告宣传和市场的开拓。

膏霜和乳液的香精用量质量分数为0.2%~0.5%。基体的pH6~8。加香温度在

50～55°C之间为宜。基质中所含的活性添加物对香精的气味也会有影响。在选定加香用的香精前，都要通过实际加香应用试验来确定其适合性(包括香型、产品的稳定性、安全性和试用者的感觉评价)。

雪花膏类制品常用的香型有茉莉、玫瑰、檀香玫瑰、铃兰、三花、桂花、旁氏香型等。

冷霜和清洁霜宜用清新爽快的香型，可选用无萜的针叶油、樟油、迷迭香油、薰衣草油等。

乳液因含水量较多，为使乳液稳定，宜少用香精，或用水溶性香精[28,29]。一些蜜类乳液习惯上常用杏仁型、水果香、瓜类香等自然香。

按摩膏类的产品选择香型时要特别注意香精对皮肤的刺激性。要选用低刺激性的香精，用量也相应减少。按摩和柔擦会增加香精对皮肤的渗透作用，易引起刺激作用。

近年来，随着"回归自然"潮流的形成，对化妆品的安全性和环境保护的关注，对护肤品配香的倾向产生一定的影响。一些化妆品公司的广告宣传强调"天然原料"(naturals)、"低致敏产品"(hypoallergenic products)、"环境的朋友"(environmental friends)等，在商业竞争中吸引消费者。在新产品开发方面也朝这些方面努力。由于使用了较高纯度的原料，产品的香料用量减少，甚至不加香(fragrance－free)。使用一些温和的、多功能的植物提取液，既有清新自然的香气，又有保湿和滋润皮肤的功能，在广告宣传和产品说明中可突出上述几方面。在浴后护肤品中，使用清淡花香－臭氧气味或柑桔香增加顾客清新和自然的感觉。在疗效护肤和洁肤品中，使用清凉、草药和一些药物的香型能增强产品的感观和心理效果。较常使用的植物提取物包括：黄春菊、薰衣草、含羞草、鼠尾草、百里香和迷迭香等。实际上，在商业竞争方面也存在一些片面性，天然香料和一些植物提取物也是很复杂的，天然香料不一定都是安全的，现有的临床试验结果表明，天然香料不一定比合成香料更安全。使用天然香料的好处是心理因素多于生理因素，带有神奇和浪漫的色彩。此外，护肤品中香精用量低，香料的相对分子质量不高，稳定性差，容易降解，与农药(如DDT)或其他挥发性有机化合物(如氟里昂)相比，不会对环境污染有影响。

三、香 波 类

香波的形态有液体、膏状和粉状。多数是透明或乳状(带珠光)的粘液状。它的主要成分为表面活性剂、增稠剂和一些功能添加剂。其pH5～10之间，多数为中性或微酸性。一般香精的质量分数为0.5%～1.0%。香波加香的作用是掩盖香波基的原料气味，增强功能添加剂感观形象，赋予顾客愉快的感觉。在选择香精时应注意香精对粘度、泡沫、颜色(或变色)和稳定性的影响。对皮肤刺激性较小，不刺激眼睛。此外，与包装瓶材料配伍，不发生作用。婴儿香波特别强调温和性。

香波使用香精的香型很广泛，一般使用果香、草香、青香、清花香型。近年来，也有喜欢使用松针叶香、百花香和木香等自然香的。

浴用产品与香波基体相近，包括有泡沫浴剂、沐浴露、浴油和浴盐等。浴用产品的香型也很广泛，有古龙型、茉莉型、柑桔型，也有紫丁香、铃兰等花香型，松木香也受欢迎。比较常用和流行的是放松、舒适、提神、清新和富有活力的香型。特别浴油和浴盐往往使用植物性的天然香料，以提高其"香疗法"的心理效果。浴用产品香精用量质量分数为1%～5%。

家用洗洁精的pH在10～12之间，它的成分与香波相似，主要是十二烷基苯磺酸钠或脂肪醇聚氧乙烯(3)醚，和其他添加剂。选用香精应使人感到清洁、明朗、温和、而且，洗后衣服上留有柔和的残香。现今喜欢使用带有幻想色彩的百花型，香型选用范围很广。

餐具、蔬菜用洗涤剂主要使用安全性高的水果香型、花香型香精，也常用食品香精。

盥洗用洗涤剂和去垢剂的pH值可能为0.5～2，这需要使用耐酸的香精。一般，由于这类产品含有消毒剂和杀菌剂，要掩盖其气味是很困难的，只能使用香精协调其气味，常用香型有松叶型、草青型。

四、粉 类 制 品

加香粉类制品主要是美容化妆用的香粉和盥用粉(包括爽身粉、痱子粉祛臭粉等)。这类制品是施于人的脸、颈、腋皮肤上，达到美容或止痒、防痱、祛臭的效果。粉类制品一般含有滑石粉、硅藻土、高岭土、陶土、氧化锌、二氧化钛、碳酸钙和镁，硬脂酸镁和锌，改性淀粉、有机或无机颜料和色淀等。这类产品多数情况下呈微弱碱性。粉的粒度细，比表面大，吸收能力强，会吸附香气和空气中的氧气，增加香精与氧的接触，对香精的稳定性、香气的扩散和挥发都有一定的影响。粉类制品使用的香精应有高的稳定性，避免使用酯类和柑桔油类香精。粉类制品使用的较稳定的香精有檀香、广霍香、木香、香豆素和一些有香气的醇类。醛类和酮类也有中等的稳定性，可少量使用。

粉类制品往往含有脂肪，泥土和一些化学品的气息，要掩盖其气味也较困难，需要针对具体配方选择香型。化妆品的香粉多用重香型香精；盥洗用粉类多用清鲜、凉爽的香型。一般选用沸点较高，持久性好，不易受氧化，对皮肤无光敏和刺激作用，不影响粉基介质的色泽(或变色)的香精。香精用量(以质量分数计)：化妆品的香粉0.5%～2.0%，盥洗用粉类0.2%～1.0%。

五、洁 齿 用 品

这类产品包括牙膏、牙粉和洗牙水。牙膏和牙粉主要含有磨蚀粉剂、流变性调节剂、表面活性剂和增湿剂等。介质为微碱性或微酸性，多呈白色、浅绿色或黄色。

这类产品是与口腔的粘膜接触，安全性是首要的问题。一般使用食品级香精。主要的香型有薄荷、留兰香、冬青、茴香、桉叶和水果香型，也有采用丁香型和其他复合香型。一般香精用量质量分数为0.5%～2%。

六、香　　皂

香皂是化妆品和洗涤用品工业使用香精最多的产品。香皂是碱性，pH9～10。碱性介质限制了香精的选用。酯类很容易水解，一些过脂皂含有少量未中和和皂化的脂肪酸，往往略带酸性，会引起与香精某些组分的配伍问题。香皂配香时，应对其组分有较深入的了解，这对其稳定性有较大的影响。对香皂使用的香精一般要求对人皮肤刺激性低、在香皂基质中稳定、能掩盖皂基的脂蜡不良气息，水溶性较小，具有一定的留香时间。

香皂的香精用量质量分数为1%～3%，选用的香型也因产品的档次而异。传统的香型有馥奇型、檀香型、薰衣草型、力士型、佳美型、棕榄型和棕桂型等。较流行的有草香型、果

香型、海洋爽风型、青香型等。

七、气　雾　剂[30]

气雾剂型的制品的范围很广。在化妆品中主要包括喷发胶、摩丝、祛臭剂、止汗剂和空气清新剂;日用化学品中包括杀虫剂、汽车蜡、油漆、药品等。气雾剂配香问题比较复杂,也因不同产品而异。

气雾剂用香精不含或少含固态香料或树脂的香料,以免这些物质积聚在阀门内,堵塞喷头。气雾剂含有各种有气味的溶剂、喷射剂和功能制剂,要掩盖其气味较困难,它们之间的配伍问题也较复杂,对产品的气味和稳定性的影响因素也较好。在选用香精时应考虑香精的刺激性、溶解度、容器的腐蚀作用、阀门的堵塞、与喷射剂的配伍、臭气味的掩盖、变色和沾污、对泡沫和喷雾的影响,与基质和活性物的配伍、香精的稳定性等因素。

各类气雾剂产品所含的功能制剂差别很大,配香时有一些特殊问题需要考虑。Raymond[31]和Geria[32]详细讨论了止汗剂和祛臭剂的加香问题。这些问题在本书讨论各类制品时将进一步研究。

八、其他制品

(一) 唇膏(Lipsticks)

唇膏分为美容用的着色唇膏和保护口唇防止干裂的无色唇膏。唇膏的主要组成是油、蜡质和色料。它对介质的熔点、软化点和稳定性的要求都十分严格。唇膏用的香精必需与其基质配伍,不应引起结晶固体析出和影响其光泽及外观。

唇膏的香精的味道比气味重要,具有一定的风味。所用的香料必需是口服安全的,被列为一般公认为安全(GRAS)的物质。香精的组分也会影响颜料的均匀分布。香精用量质量分数为0.2%～2.0%。较多采用果香型或复合香型。

(二) 发油、发蜡和护肤香脂类制品

这类制品含矿物油或植物油类,蜡类较多,本身具有一定的定香性能。选择对皮肤刺激性小的,油溶性的香精,香气较浓烈、清鲜而强的香精。香精用量一般质量分数为0.5%。

(三) 湿纸巾(Tissue products)

市售湿纸巾加香后,使消费者感到柔软和舒畅。应使用基香含量较高,持久性好的香精,由于纸巾的纤维比表面较大,香精与空气中的氧接触较多,应使用不容易被氧化的香精,如酯类香精,此外,要求香精水溶性较好,不变色,不会产生污点。

参考文献

〔1〕 张承曾,汪清如编著:《日用调香术》,第1版,北京轻工业出版社,1989年。
〔2〕 藤卷正生等编,夏云译:《香料科学》等1版,北京轻工业出版社,1987年。
〔3〕 印藤元一著,轻工业部香料工业科学研究所译:《香料实用知识》,北京轻工业出版社,1988年。
〔4〕 范成有编:《香料及其应用》,北京化学工业出版社,1990年。
〔5〕 丁德生,龚隽芳编著:《实用合成香料》,上海,上海科学技术出版社,1991年。

〔6〕 Poucher, W. A. eds.: Prefumes, Cosmetics, and Soaps, Vol.2. The Production,manufacture and Application of Perfumes,revised by Howard, G. M.1973
〔7〕 Theimer, E. T.: The Science of Sense of Smell, Academic, 1982
〔8〕 Bauer, K. etal.: Common Fragrance and Flavour Materials—Preparation, Properties and Uses, 2nd Edn, VCH. 1990
〔9〕 Pevsner, J.: The Molecular Basis of Olfaction, Cosmetics & Toiletries, Vol.106, No. 6, 59~62(1991)
〔10〕 Tonoike, M.: Olfaction studies and Development of Odorant Sensors, Cosmetics & Toiletries, Vol. 105, No.6 49~57(1996)
〔11〕 Carsch, G.: Olfaction Research, Soap Cosmetics Chemical Specialties, Vol.65, No.516, 36~40(1991)
〔12〕 Knowlton, J. and Pearce, S: Handbook of Cosmetic Science and Technology, ist Ed., Elsevier Advanced Technology, 1993
〔13〕 Raymond, R. L.;Fragrances and VOC Regulations, Cosmetics & Toiletries, Vol. 107, No.6, 49~52(1992)
〔14〕 Cooke, V.: International Brands: On the Scent of Sweet Success, Cosmetics & Toiletries, Vol. 104, No. 6,62~65(1989)
〔15〕 Hoppe, U. and Landerstaedt, R.: Modeling and Predicting Trends for Different Families of Perfumes, Cosmetics & Toiletries, Vol.104, No. 6,67~104(1989)
〔16〕 Sponbergs, P. and Hard, A.: Fragrances: A Colorful connection, Cosmetic & Toiletries, Vol. 104 No.6,51~57(1989)
〔17〕 Murphy, E. G.: Voluntary self-Regulation Programs of the Cosmetic Industry, in The Cosmetic Industry- Scientific and Regulation Foundations, Estrin, N,F, eds, Marcel Dekker, Inc., 1984, pp,177~190
〔18〕 Opdyke, D.L.: The RIFM Story, in The Cosmetic Industry—Scientific and Regulation Foundation, Estrin, N.F. eds, Marcel Dekker, Inc., 1984, pp 231~243
〔19〕 Nater, J.P. etal: Unwanted Effects of Cosmetics and Drugs used in Dermatology, 2nd edition, Elserier, 1985, pp.55~60, pp.397~431
〔20〕 Maibach, H.: Fragrance Hypersensitivity: A Dermatologic, Industry and Societal Dilemma, Cosmetics & Toiletries, Vol. 106, No. 6,25~26(1991)
〔21〕 Jackson, E.M.: Substantiating the Safety of Fragrance and Fragranced Products, Cosmetics & Toiletries, Vol 108, No. 6,43~46(1993)
〔22〕 Larsen, W.G.: Perfume dermatitis, No.113, 623~626(1977)
〔23〕 Larsen, W.G.: Perfume dermatitis, J Amer Acad Derm, No.12,1~9(1985)
〔24〕 Blakeway, J. M.: Writing a Perfume Brief for Personal Care Products,Cosmetics & Toiletries, Vol. 105, No.6,43~47(1990)
〔25〕 Porter, J.E.: Fragrancing Functional Product: A Manufacturer's Guide to Working with a Fragrance Supplies, Cosmetics & Toiletries, Vol.106, No. 6,49~50(1991)
〔26〕 Porter, J. E.: Fragrancing skin Care Products, Cosmetics & Toiletries, Vol. 107 No. 6, 79~81(1992)
〔27〕 Levy, A. : Fragrancing Cream and Lotions: Challenge for Perfumer and Chemist, Cosmetics & Toiletries, Vol. 104, No. 6, 43~45(1989)
〔28〕 Blakeway, J. M.: Water-Based Perfumes, Cosmetics & Toiletries, Vol. 108, No. 6,59~61(1993)

〔29〕 Dorato, S.: Water-Soluble Fragrances, Cosmetics & Toiletries, Vol. 105, No. 6, 69～70(1989)
〔30〕 Sagarin, E.: The Odor of Aerosol Products, in Aerosols: Science and Technology, Shepherd, H. R. eds ,Interscience Publishers, Inc., New York, 1960, pp.293～311
〔31〕 Raymond, R. L. :Technical Aspects of Fragranceng Antiperspirants, Cosmetics & Toiletries, Vol, 104, No. 6, 47～49 (1989)
〔32〕 Geria, N.: Fragancing Antiperspirants and Deodorants—Current Practices, stability Problems and Future Trends, Vol. 105, No.4, 41～45(1990)

第二篇　化妆品工艺的物理化学基础

化妆品的种类和剂型很多，但从化妆品的组成看，它们都是由多种化学物质组成的混合物，多数的化妆品是一个多相分散体系。分散体系中被分散的物质称为分散相(或称内相)，另一种物质称为分散介质(或称外相)。分散相和分散介质均可为固、液和气态物质，它们之间的组合构成了分散体系的多样性，例如雪花膏是油类、脂肪和蜡等分散于水的多相分散体系(O/W型)；冷霜是水分散于油脂和蜡类中的分散体系(W/O型)；牙膏和湿粉是固态细粉悬浮于稠厚凝胶或乳液中的一种分散体系；水溶性香水(如花露水和古龙水)是利用增溶作用将香精分散于水中的透明胶体溶液；香波实质上也是皂类或表面活性剂溶解(或分散)于水的胶体溶液或凝胶；气雾制品在使用时，液体细粒被分散于空气中形成气溶胶。

分散体系最重要的特性是分散相的粒径的大小(一般为10^{-9}～10^{-7}m)，大的比表面和界面上的吸附作用。这些特性对体系的粘度、流变性和稳定性都有很大的影响。化妆品生产工艺过程与这些胶体化学和表面化学原理有密切的关系。本篇主要从应用的角度，讨论与化妆品工艺有关的胶体和表面化学基础，其中包括表面活性剂在界面的吸附，表面活性剂在溶液中的状态，加溶作用和微乳状液，乳化和乳状液，润湿、分散和悬浮液，泡沫和消泡，洗涤作用，化妆品的流变学。

第一章　表面活性剂的界面吸附

第一节　表面、界面和表面张力

表面或界面可看作是两种或两种以上不相混溶相的边界。在多相的体系中，尽管从理论上看，界面对其主体(界面以外部分)的性质没有影响，但相之间的界面是决定整个体系特性和行为的主要因素。多相体系在科学和工业上的各种应用都取决于相界面和相间反应的控制能力。

在化妆品的实际应用中，遇到五种类型的界面，其中包括：固－气(S/V，如香粉和气溶胶)，液－气(L/V，如气溶胶)，固－液(S/L，如含粉体的乳液)，液－液(L/L，如乳液)。习惯上，将包含一种气相和一种凝聚相(例如，S/V和L/V)的界面称为"表面"。在讨论表面活性剂对体系表面性质的影响时，主要是研究含有一种液相的分散体系，即S/L和L/L分散体系。

如果没有外力的影响或影响不大时，液体总是趋向于成为球状，如水银珠和荷叶上的水珠那样。体积一定的几何形体中，球体的面积最小，因此，一定量的液体自其他形状变为球形时就伴随表面积的缩小。所以，液体表面有自动收缩的趋势。若设有细钢丝制成的框架(图2－1－1)，其一边可以自由活动，将此框架从肥皂水中拉出，在框架中形成一层肥皂膜。此肥皂膜会自动收缩，以减少膜的面积，这种引起膜自动收缩的力就称为表面张力，以γ表示。若需保持表面平衡(不收缩)，需在相反方向施加一力f。γ是与液面相切，作用在膜的边界上的力，而膜有两个表面，故可得：

$$f=2\gamma\cdot l \tag{1.1}$$

由此可见，我们可将γ看成是引起液体表面收缩的单位长度上的力，其单位通常以mN/m(毫牛/米)表示。

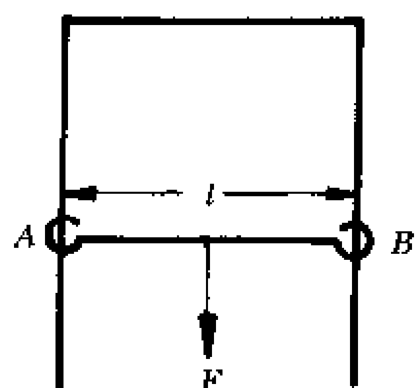


图 2－1－1　一个理想的表面张力示意图

液体自动收缩表面的趋势也可从能量的角度来理解。设图2－1－1中的肥皂水膜处于平衡状态，现在我们增加无限小的力于AB，以使其向下移动dx距离。这样消耗的能量为$f dx$，使膜的面积增加$dA=2l dx$(双面)。对体系所作的功是：

$$W=f dx=\gamma 2l dx=\gamma dA \tag{1.2}$$

式(1.2)表示，γ也就是使液体增加单位面积所需作的可逆功。显然，当肥皂水膜收缩时就会作功，既然会作功，当然就有自由能变化，因此，γ也就是表面自由能，其单位以mJ/m²表示。近代，表面化学家倾向于既接受表面自由能的概念，也承认表面张力的客观真实性。但应注意到，无论将γ当作表面张力还是表面自由能，其数值皆是一样的，只是单位不同，即属同量纲、同数值。

综上所述，表面张力可定义为引起界面收缩和总的界面面积减小，沿着气－液界面

单位长度的作用力;或可定义为使液体表面增加单位面积所需作的可逆功，其意义是液体表面增加单位面积时自由能的增值，也称单位液体表面的过剩自由能。

倘若界面不是气－液界面，而是液－液界面时，上述所说的情况依然成立，即也存在界面张力或界面自由能。表2－1－1列出几种常见液体的表面张力及其与水的界面张力值。

表面张力是由于液体表面范德华引力不平衡引起的(图2－1－2)。在液体内部，平均来说分子受周围邻近分子的吸引力是对称和平衡的;但在液体表面，因为上面气相中分子的密度很小，它对液体分子的吸引力可以忽略，表面的分子只受到下面液相分子的吸引。结果，表面的分子总是尽力向液体内部挤，从而，使液体表面有张力，有自动收缩的倾向。

表 2－1－1　几种常见液体的表面张力(γ)及其与水的界面张力(γ_{LW})值(20°C)

液体	γ/mN·m^{-1}	γ_{LW}/mN·m^{-1}	液体	γ/mN·m^{-1}	γ_{LW}/mN·m^{-1}
水	72.5	—	乙醇	23.3	(混溶)
苯	28.88	35.0	正辛醇	27.5	8.5
四氯化碳	26.8	45.1	正己烷	18.4	51.1
乙酸	27.6	(混溶)	正辛烷	21.8	50.8
丙酮	23.7	(混溶)	汞	485	375

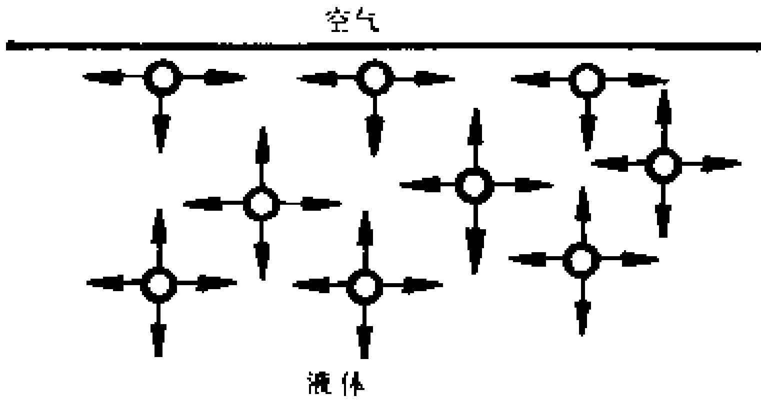


图 2－1－2　分子在液体内部和表面所受引力场的差别

第二节　表面活性剂及其分子结构的特点

表面活性剂是一种两亲分子，当它在溶液中以很低的浓度溶解分散时，优先地吸附在溶液的表面或其他界面上，使表面或界面张力(或自由能)显著地降低，改变体系的界面状态;当其达到一定浓度时，溶液中缔合成胶团，从而，直接地产生润湿或反润湿、乳化或破乳、起泡或消泡、分散、加溶和洗涤等作用。

从分子结构来看，表面活性剂分子一般总是由非极性的、亲油(疏水)的碳氢链部分和极性的、亲水(疏油)的基团共同构成的(图2－1－3)，它具有又亲油又亲水的两亲性。同一分子中，极性的基团和非极性的基团分处于分子的两端，形成不对称的结构。

这类两亲分子结构使得分子具有一部分可溶于水面另一部分易自水中逃离的双重性质。这样使表面活性剂分子在水溶液体系中相对于水介质而采取独特的定向排列，并形成一定的组织结构。在表面活性剂水溶液体系中，两亲分子不仅会富集在界面上，面且会降



图 2－1－3 表面活性剂分子基本结构

低界面自由能，分子在界面上取向，形成单分子膜层，亲油端远离溶剂相向外，亲水端向液相内(图2－1－4)。随着表面活性剂浓度增加，溶液内部会形成胶团。

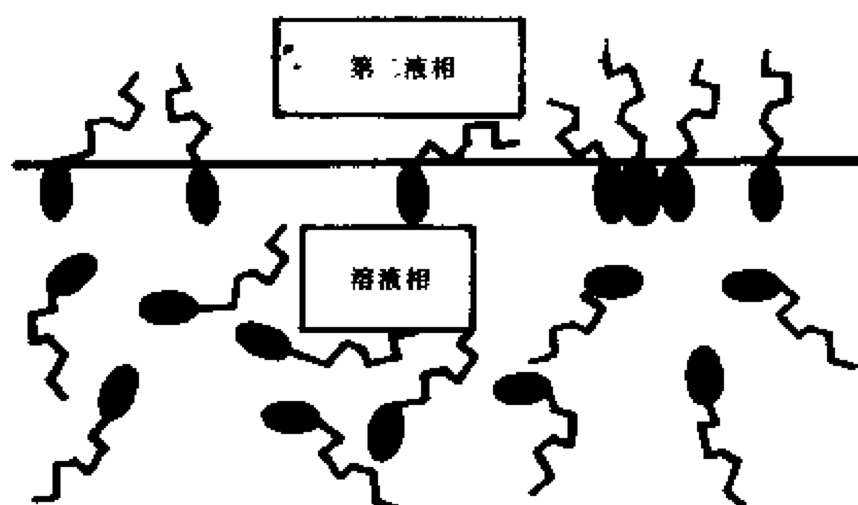


图 2－1－4 在界面上表面活性剂分子的取向

按表面活性剂的离子类型，可分为阴离子表面活性剂，阳离子表面活性剂，两性表面活性剂和非离子表面活性剂。有关表面活性剂的分类和各类表面活性剂的性能请参看第一篇第三章《表面活性剂》有关部分。

第三节 气－液和液－液界面的吸附作用

直接测定气－液或液－液界面单位面积吸附表面活性剂的量是很困难的，一般采用测量表面张力间接地计算单位界面吸附量。利用Gibbs吸附方程，用作图法能较容易计算出单位界面被吸附的表面活性剂的量。Gibbs吸附方程是研究表面活性剂在界面吸附的基础。

一、表面过剩和Gibbs吸附方程

在讨论吸附作用时，通常把两相之间的界面看作一个理想的平面[图2－1－5(a)]。但在实际体系中，两个不相混溶的液体间的界面或一种液体的表面并非界限分明的几何平面，面是界限不十分清楚的薄层，此薄层可以是1～2以至几个分子厚，其成分和性质与界面两边的体相不同[图2－1－5(b)]。

图2－1－5即表示出这一模型。α和β分别为两不相溶相，$AA'BB'$即为与体相α和β的成分不同和性质不同的界面区域，即界面相(σ相)。若在σ相划一平面SS'，V^{α}和V^{β}分别为体系中自体相α和β内直到SS'面处各相的体积。若V^{α}和V^{β}中的浓度是均匀的，则整个体系中组分i的物质的量将为:

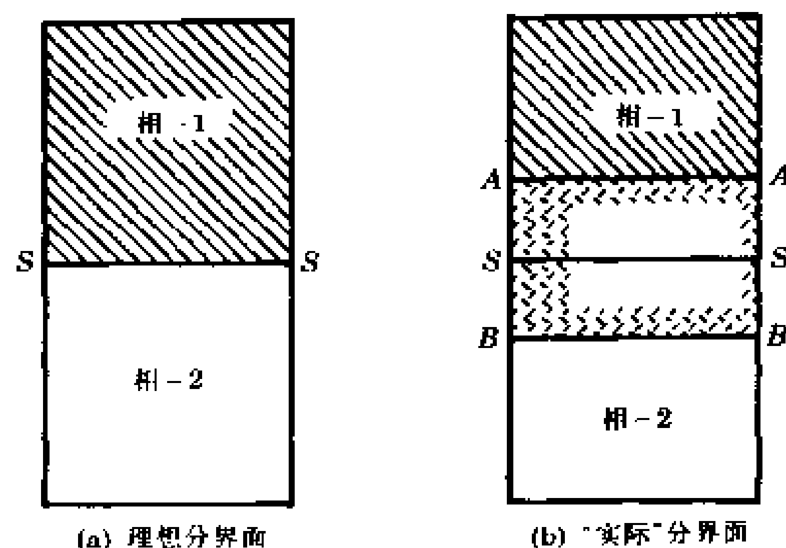


图 2-1-5 在液体界面上理想和实际分界面

$$n_i = c_i^\alpha V^\alpha + c_i^\beta V^\beta \tag{1.3}$$

式中，c_i^α和c_i^β分别为α和β相中组分i的量浓度。但实际体系中，σ相这一界面区域的成分是不均匀的，故实际的组分i的物质的量与式(1.3)所示的有差别。若以n_i^σ代表此差别，则得：

$$n_i^\sigma = n_i^0 - (c_i^\alpha V^\alpha + c_i^\beta V^\beta) \tag{1.4}$$

式中，n_i^0为实际体系中组分i的物质的量。n_i^σ即为实际体系和理想体系中组分i物质的量之差，即σ相中i组分的过剩量，若以SS'的面积A除以n_i^σ，即得

$$\Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{A} \tag{1.5}$$

Γ_i 称为表面过剩，有时也称作表面浓度或吸附量。Γ_i 是过剩量，其单位与普通浓度的不同，Γ_i 可以是正的，也可以是负的。

Γ数值与分界面放在何处有关，Gibbs把分界面SS'放在使某组分(通常是溶剂)的Γ等于零的地方，即$\Gamma_{溶剂}=0$。Gibbs用热力学方法导出了表面张力、溶液浓度和表面浓度三者的关系式，称为Gibbs吸附方程，其通式。

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i \, d\mu_i \tag{1.6}$$

式中，$d\gamma$为溶剂表面或界表张力的变化；Γ_i 为体系中任一组分的表面过剩，$d\mu_i$ 为体系任一组分的化学势改变。式(1.6)是所有吸附过程的基础。在界面相和体相浓度达到平衡时，$d\mu_i = RT d\ln a_i$，a_i 为体相中任一组分的活度，R是气体常数，T为绝对温度，因面，

$$d\gamma = -RT\sum \Gamma_i \, d\ln a_i \tag{1.7}$$

对于只有一种溶质和溶剂组成的稀溶液($<10^{-2}$mol/L)，Gibbs吸附方程可简写成：

$$\begin{aligned} d\gamma &= -2RT\Gamma_1 d\ln C_1 \\ &= -4.606RT\Gamma_1 d\log C_1 \end{aligned} \tag{1.8}$$

当γ单位为mN/m(=mJ/m²)，R=8.31J/(mol·K)，则Γ_1的单位为mol/1000m²。

二、Gibbs吸附方程的应用

利用Gibbs吸附方程，我们可从表面张力的测定结果，计算出溶液的表面吸附量，从而，可对吸附分子在不同浓度下的溶液表面上的状态进行分析。

Gibbs吸附方程可写成

$$\frac{d\gamma}{d\lg C_1}=-4.606RT\Gamma_1 \quad (1.9)$$

式中$d\gamma/d\lg C_1$是γ—$\lg C_1$曲线的斜率，它可由表面活性剂溶液的γ—$\lg C_1$实验曲线上各有关点求出，这样可按式(1.9)计算出在恒温条件下表面吸附量。图2－1－6中标明的cmc处是溶液表面张力随$\lg C_1$变化的转折点的浓度，称为临界胶团浓度。此时，许多表面活性剂的单个分子或离子开始缔合成胶团，再增加溶液浓度也不能使单分子或离子浓度显著地增加，而是形成更多的胶团。溶液的表面张力在cmc以上处不再有显著的下降，界面已被表面活性剂所饱和。

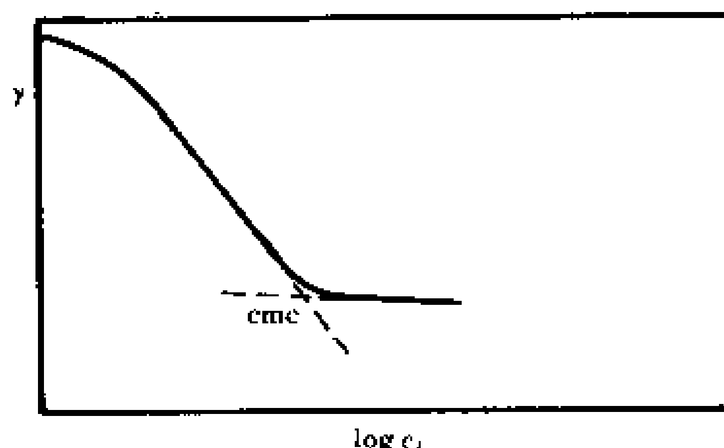


图 2－1－6　表面活性剂水溶液γ—$\lg C_1$曲线

从表面吸附量的数值Γ_1，可计算出表面上每个吸附分子所占的平均面积。如将此面积与从分子结构计算出来的分子大小相比较，即可了解表面吸附物质在吸附层中的排列情况、紧密程度和定向情形。界面上每个分子所占的平均面积A(以Å²为单位)，可用下式计算：

$$A=\frac{10^{16}}{N_0\Gamma_1}$$

式中N_0为Avogardo常数，Γ_1的单位为mol/cm²。

三、影响G/L和L/L界面吸附作用的因素

在讨论表面活性剂降低溶液表面张力的功能时，必须考虑到过程的两个方面：(a) 不考虑表面活性剂存在的浓度，在L/G和L/C界面上，吸附作用所能达到的最大值，即表面饱和的情况下，表面过剩的浓度Γ_m；(b)使溶液表面张力降低给定值时，所需的体相内表面活性剂的浓度，一般采用使溶剂表面张力降低20mN/m所需的体相内表面活性剂的浓度。采用$-\log C_{(-\Delta\gamma=20)}=pC_{20}$表示。Rosen将$\Gamma_m$看作为表面活性剂有效性(effectiveness)的量度，而pC_{20}看作表面活性剂效率(efficiency)的量度。表面活性剂吸附作用的有效性(Γ_m)是决定表面活性剂性质(如泡沫、润湿和乳化作用)的重要因素，紧密排列的表面膜与疏松排列的表面膜的性质差别很大。对Γ_m和pC_{20}影响较大的是表面活性剂的结构，此外，还有电解质作用、非水溶相的性质和温度的影响。

(一) 表面活性剂结构的影响

Rosen总结了不同类型表面活性剂的Γ_m、pC_{20}和a_m^s(表面饱和时，界面上每个分子所占的面积，单位Å²)值，并讨论了表面活性剂结构对它们的影响(表2－1－2)。

由于垂直于界面的脂肪链的截面积约为20Å²，同样取向的苯环为25Å²，与表中a_m^s的值比较，可认为在饱和吸附界面上被吸附的疏水链不是密堆积的排列。另一方面，“平躺”在表面的一个—CH_2—基团的截面积约为7Å²，由此可见，一般带有疏水基的离子表面活性剂不是“平躺”在界面上，而是倾斜于界面。对于含有单一亲水基团的离子和非离子表面活性剂，其分子在界面上所占的面积不是由疏水基团，而是水合亲水基团所占的面积决定的。此外，如果分子中引入第二个亲水基团，两个亲水基团之间的分子部分

表 2-1-2　一些表面活性剂在水溶液/空气和水溶液/碳氢化合物界面的Γ_m，a_m^s和pC_{20}值

化合物	界　面	温度/°C	Γ_m/mol·cm^{-2} (×10^{10})	a_m^s/Å^2	pC_{20}
阴离子表面活性剂					
$n-C_8H_{17}SO_4^-Na^+$	H_2O/庚烷	50	2.3	72	1.61
$n-C_{10}H_{21}SO_4^-Na^+$	H_2O/空气	27	2.9	57	1.89
$n-C_{10}H_{21}SO_4^-Na^+$	0.1mol/L NaCl水溶液	22	3.7	45	—
$n-C_{10}H_{21}SO_4^-Na^+$	H_2O/庚烷	50	3.05	54	2.11
$n-C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$	H_2O/空气	25	3.16	53	2.51
$n-C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$	0.1mol/L NaCl水溶液	25	4.03	41	3.67
$n-C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$	H_2O/庚烷	50	2.95	56	2.72
$n-C_{14}H_{29}SO_4^-Na^+$	H_2O/空气	25	3.7	45	3.1
$n-C_{14}H_{29}SO_4^-Na^+$	H_2O/庚烷	50	3.2	52	3.31
$n-C_{16}H_{33}SO_4^-Na^+$	H_2O/庚烷	50	3.05	54	3.89
$n-C_{18}H_{37}SO_4^-Na^+$	H_2O/庚烷	50	2.3	72	4.42
$n-C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$	0.1mol/L NaCl/庚烷	20	3.32	50	—
$n-C_{11}H_{23}COO^-Na^+$	NaCl水溶液/庚烷0.11mol/L	20	3.7	45	-
$n-C_8H_{17}C_6H_4SO_3^-Na^+$	H_2O/空气	25	3.0	55	—
$n-C_{12}H_{25}SO_3^-Na^+$	H_2O/空气	25	2.93	57	2.36
非离子表面活性剂					
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_3OH$	H_2O/空气	25	3.98	42	5.34
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_4OH$	H_2O/空气	25	3.63	46	5.34
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_5OH$	H_2O/空气	25	3.31	50	5.37
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_6OH$	H_2O/空气	20	3.69	45	5.04
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_7OH$	H_2O/空气	10	2.85	58	5.15
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_7OH$	H_2O/空气	25	2.90	57	5.26
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_7OH$	H_2O/空气	40	2.77	60	5.28
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_8OH$	H_2O/空气	10	2.56	65	5.05
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_8OH$	H_2O/空气	25	2.52	66	5.20
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_8OH$	H_2O/空气	40	2.46	67	5.22
阴离子表面活性剂					
$n-C_{14}H_{29}N(CH_3)_3^+Br^-$	H_2O/空气	30	2.7	61	–
$n-C_{14}H_{29}N(CH_3)_3^+Br^-$	0.5mol/L KCl水溶液/空气	30	4.2	39	-
$n-C_{14}H_{29}N(C_3H_7)_3^+Br^-$	H_2O/空气	30	1.9	89	—
$n-C_{14}H_{29}N(C_3H_7)_3^+Br^-$	0.05mol/L KCl水溶液/空气	30	2.6	64	--

链段就可能“平躺”在界面上(图2－1－7)，在界面上分子占据的表面积就增加。

从表2－1－2所列有关数据，可看出表面活性剂的结构对吸附作用有效性(即Γ_m和a_m^s)和效率(pC_{20})的影响：

① 疏水基链长的影响。含有10个以上碳原子的直链疏水基链长的变化对Γ_m的影响不大，当碳原子数超过16时Γ_m急剧下降。水/空气与水/庚烷界面的Γ_m值差别很小(如表2－1－2中$n-C_{10\sim16}H_{21\sim33}SO_4^-Na^+$系列)。$pC_{20}$随着离子表面活性剂疏水基直链的长度增加而

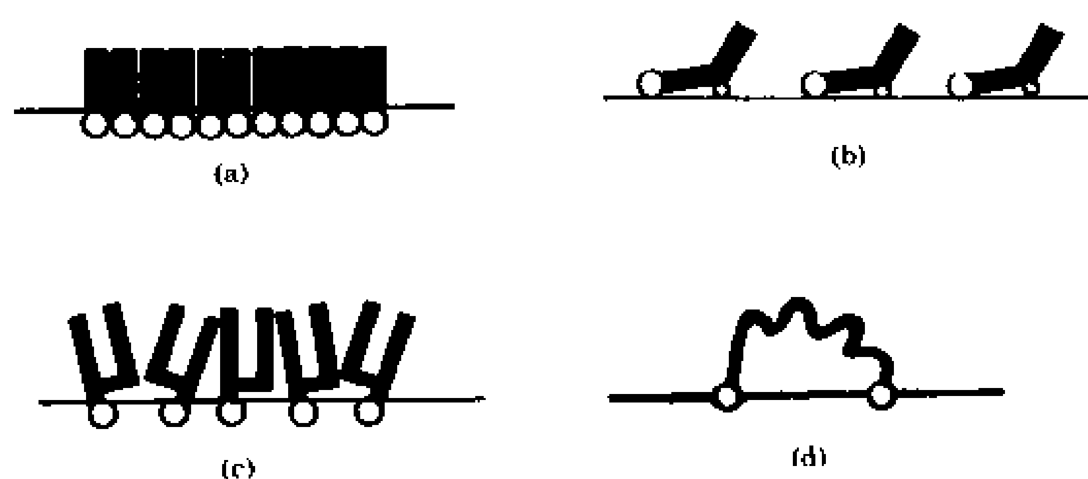


图 2－1－7　不同结构表面活性剂在界面上排列的示意图

(a)　具有高吸附效力，带直链尾部的表面活性剂

(b)—亲油链中带有极性取代基的表面活性剂

(c)—带有不对称支链极性取代基(尾部)的表面活性剂(吸附效力减少)

(d)—具有多个分隔的亲水基团的表面活性剂

增大(图2－1－8)，每增加1个—CH_2—基团pC_{20}增加0.56～0.60，这就意味着每增加1个—CH_2—只需原有体相浓度的25%～30%便可使溶剂的界面张力降低20mN/m，即其表面浓度接近饱和值。

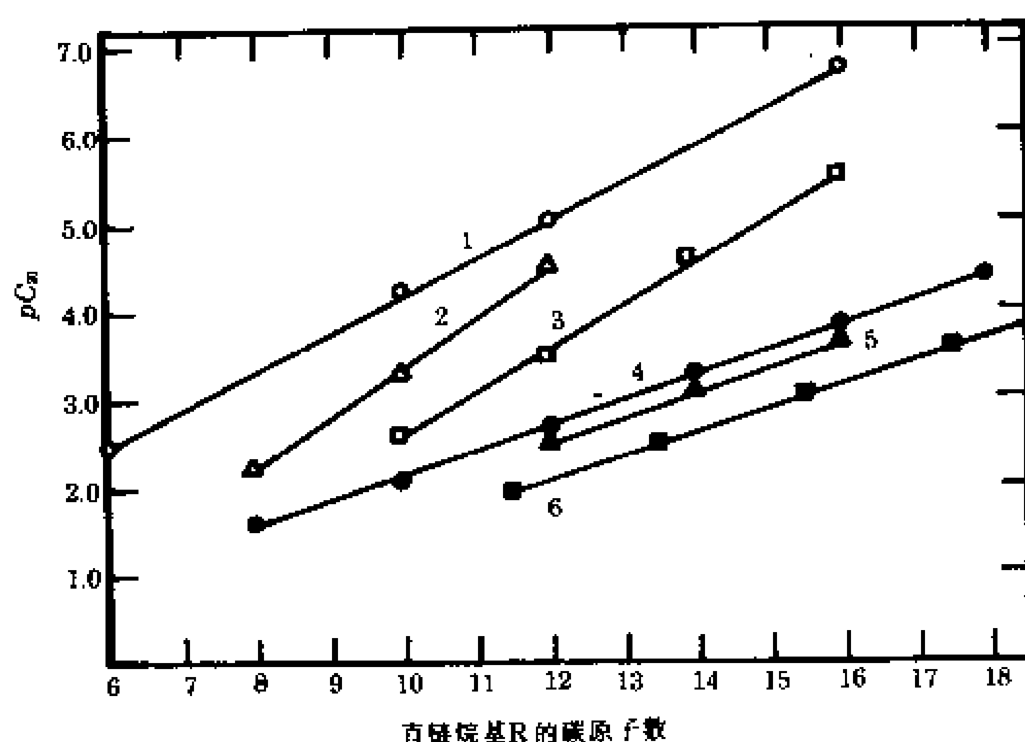


图 2－1－8　在水溶液/空气(A/A)和水溶液/庚烷(A/H)界面上疏水基R的链长对pC_{20}的影响

1—$R(OC_2H_4)_6OH$,25°C(A/A)　2—$RN^+(CH_2C_6H_5)(CH_3)(CH_3)CH_2CH_2SO_3^-$，25°C(A/A)

3—$RN^+(CH_3)_2COO^-$，23°C(A/A)　4—$RSO_4^-Na^+$，50°C(A/H)

5—$RSO_4^-Na^+$，25°C(A/A)　6—$p-R'C_6H_4SO_3^-Na^+$(R＝R'＋3.5)，70°C(A/A)

离子表面活性剂疏水基链长对pC_{20}的影响与对Γ_m的影响有较大的差别。碳原子数20以下的疏水基，随着碳链增长，pC_{20}稳定地增加。

处于水/空气界面的含POE的非离子表面活性剂，链长每增加2个亚甲基，pC_{20}值约增加0.9。

② 一个苯基的取代对Γ_m的影响约与3.5个直疏水碳链—CH_2—相当，如$p-C_8H_{17}C_6H_4SO_3^-Na^+$与$n-C_{12}H_{25}SO_3^-Na^+$的$\Gamma_m$相近。

③ 亲水基在碳链中的位置对Γ_m影响不大。支链化的疏水基的链在界面上占较大的截面(图2－1－7)，使其Γ_m值略为减小，一般减小20%。

④ 含POE基团的非离子表面活性剂[如$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_nOH$系列]，由于POE链浸入水溶液时呈卷曲状，使每个OE单元所占的截面增加，随着OE单元数增加，a_m^s增大，而Γ_m减小。

⑤ 具有$R(CH_2)_mN(R')_3^+X$ [如$n-C_{14}H_{29}N(CH_3)_3^+Br^-$和$n-C_{14}H_{29}N(C_3H_7)_3^+Br^-$]结构的季铵盐型表面活性随R′增大，$a_m^s$增加，$\Gamma_m$减少。具有$R_3N^+—(CH_2)_{12}—N^+R_3$结构的阳离子表面活性剂，在界面上吸附形成"门式"构型，其a_m^s值约为单一电荷阳离子表面活性剂的两倍。

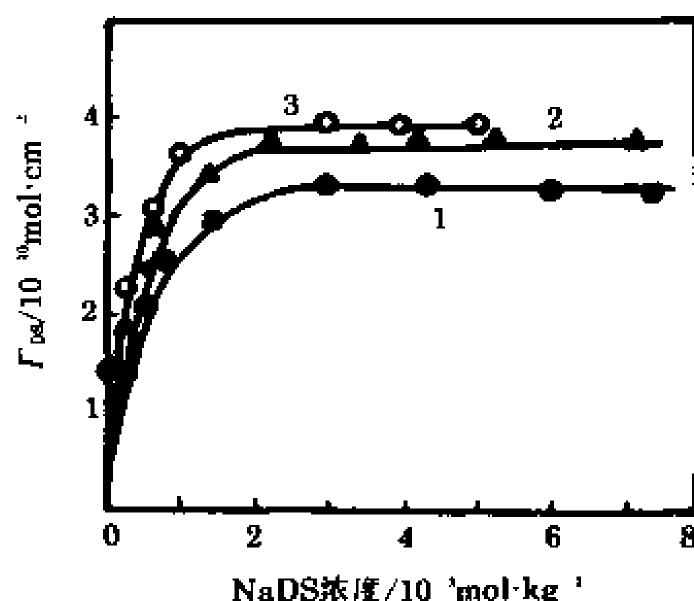


图 2－1－9 在NaCl存在时，NaDS溶液的吸附等温线(25°C)

1—$1.0×10^{-3}$mol/L NaCl

2—$5.0×10^{-3}$mol/L NaCl

3—$10.0×10^{-3}$mol/L NaCl

(二) 电解质的影响

中性电解质加于不含电解质的离子表面活性剂中，会增强水溶液/空气界面的吸附作用，如加入NaCl会使十二烷基硫酸酯钠盐(NaDS)的吸附量增加(图2－1－9)。当溶液中离子强度增大，减小了取向的离子端基的排斥力，使其在表面层堆积得更密集。电解质对非离子表面活性剂的饱和吸附量影响很小。

(三) 非水相的物质对界面吸附的影响

在L/L界面的吸附中，非水相的物质对界面的吸附有影响已发现，随着两相间界面张力的增加，其饱和吸附量也增加。当非水相是直链的饱和碳氢化合物，Γ_m值接近水/空气界面的Γ_m值，并随烷基的链长增加，Γ_m略为增大。当非水相是短链不饱和或芳香族的化合物时，其水溶液/碳氢化合物界面的Γ_m值降低很多。

(四) 温度的影响

随着温度的升高，分子热运动增加，每个分子所占的面积增加，Γ_m值减小，在20～85°C范围内，温度对Γ_m值影响较小。

第四节 固－液界面的吸附

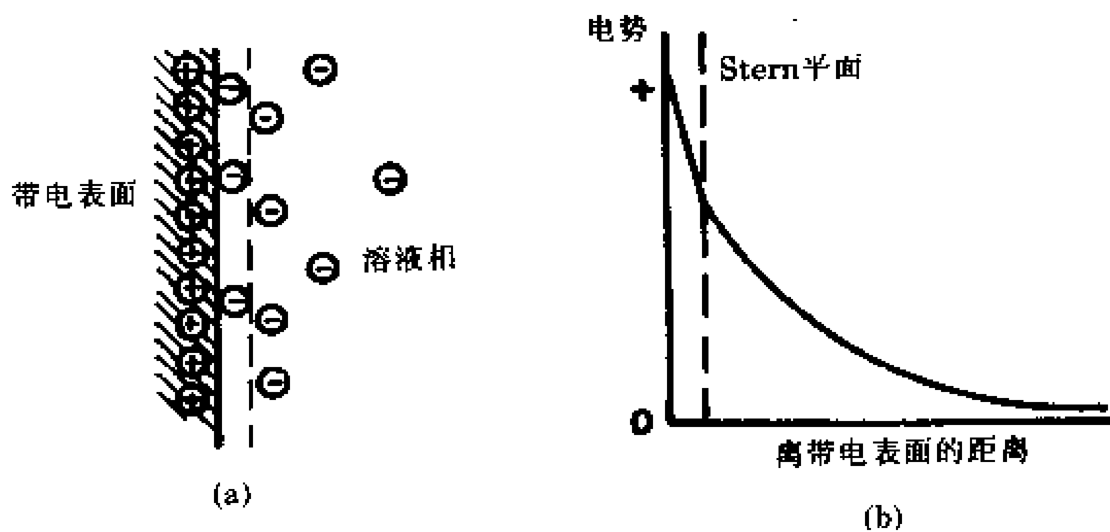
固体自溶液中吸附表面活性剂，使表面活性剂分子或离子在固－液界面上富集，即表面活性剂在固－液界面上的浓度比在溶液内部大。这一种表面活性剂在固体表面上的吸附作用已广泛应用于食品工业、农业、选矿业，和制备化妆品、药物、清洁和洗涤剂、润滑剂、油漆和墨水等方面。这些应用包括胶态分散液的稳定和改善固体表面特性，以控制其润湿、滑润、分散和洗涤等作用。

一、双电层的Stern模型

在界面上，两相之间经常会出现电荷的不均衡分布，这种电荷的不均衡分布导致界面的一边获得某一符号的净电荷，而另一边获得相反符号的净电荷，通过界面产生电势，表面电荷与周围介质中的反离子构成所谓双电层(electrical double layer)。由于整个体系是保持电中性，界面两边符号相反的电荷准确地呈平衡。带电质点的表面与液体内部的电

位差称为表面电势ψ。在电动现象中(如电渗、电泳、流动电势和沉降电势),由于液体介质中固体表面上总是结合着一溶剂化层并与它一起运动,固液两相发生相对运动,边界处与液体内部的电位差存在,它称为电动电势或ζ电势(zetapotential)。电动电势与表面电势数值不等,两者变化规律也不相同。

Stern(1924年)将双电层的Helmholtz平板电容器模型和Gouy-Chapman扩散双电层模型结合起来,考虑到离子有一定大小,离子中心与界面的距离不能小于离子半径,离子与界面之间除静电作用外,还有范德华吸引作用。Stern提出了双电层模型。模型将双电层溶液一边分成两部分: (a)邻近表面的一、两个分子厚的区域内,反离子受到强烈的吸引而与带电的表面牢固地结合在一起,构成所谓固定吸附层或Stern层(图2-1-10和图2-1-11), (b) 在Stern层外,其余反离子则扩散地分布,构成双电层的扩散部分,称为扩散层。Stern层内,反离子的电性中心构成所谓Stern平面。表面处的表面电势为ψ。直线下降到Stern平面的ψ_δ,ψ_δ称为Stern电势。除Stern层内的离子以外,还有一定数量的溶剂分子也与质点的表面紧密结合,构成固液相对移动的切面,在电动现象中作为一个整体运动。切动面的准确位置虽然并不知道,但可认为切动面略比Stern层平面靠外,所以ζ电势比ψ_δ略低。双电层紧密结合的反离子,也可使Stern层的电势ψ_δ改变符号(图2-1-11)。



(a)-在带电表面反离子的分布 (b)-电势随距电荷表面的距离变化

图 2-1-10 双电层Stern模型

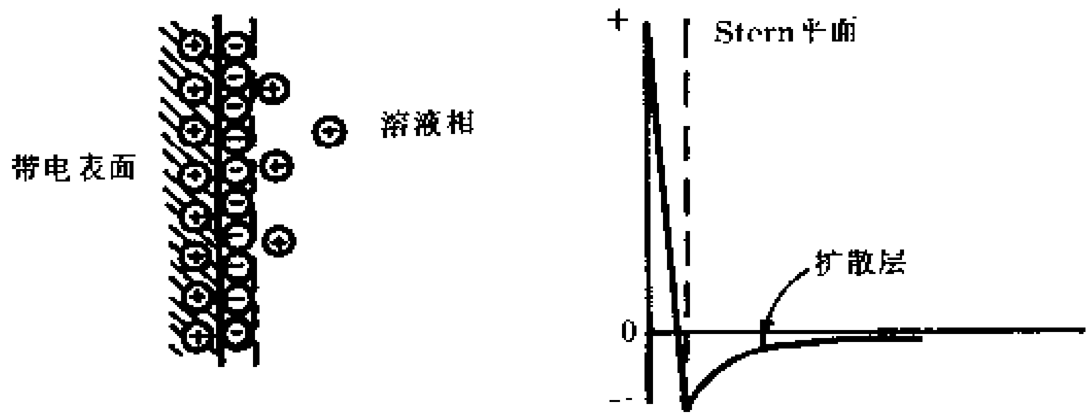


图 2-1-11 双电层Stern模型

(表示由于Stern层反离子的吸附,使表面显示出相反符号的电荷)

Adamson(1976年)对双电层的扩散部分进行数学处理,提出双电层有效厚度$1/\kappa$的概念,$1/\kappa$称为Debye长度:

$$\frac{1}{\kappa}=\left(\frac{\varepsilon_r\varepsilon_0 RT}{4\pi F^2\sum_i C_i Z_i^{\ 2}}\right)^{1/2}$$

式中：$\varepsilon_r=\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$——溶液的相对介电常数($\varepsilon$：溶液的介电常数，$\varepsilon_0$：真空的介电常数)

R ——气体常数；

T ——绝对温度；

F ——Faraday常数；

c_i ——在溶液相中组分i的量浓度。

室温下1∶1电解质水溶液的$1/\kappa$值(浓度)：$1/\kappa\approx 3$Å(1mol/L)，10Å(0.1mol/L)；30Å(0.01mol/L)，100Å(1×10^{-3}mol/L)，300Å(1×10^{-4}mol/L)。

二、吸附机理

由于吸附剂的表面结构是非常复杂的，表面活性剂的化学结构也是多样性的，加上周围介质溶液的影响，使得表面活性剂在溶液中的固体表面上的吸附机理较为复杂。在浓度不大的水溶液中，一般认为表面活性剂在固体表面上的吸附是单个分子或离子的，而不是胶团的吸附。根据现有实验结果和论证，吸附机理可能有如下六种：

1. 离子交换吸附

吸附于固体表面的反离子被同电性的表面活性剂所取代(图2－1－12)。



图 2－1－12 离子交换吸附机理

2. 离子对吸附

溶液中表面活性剂离子被吸附于具有相反电荷的、未被反离子所占据的固体表面(图2－1－13)。

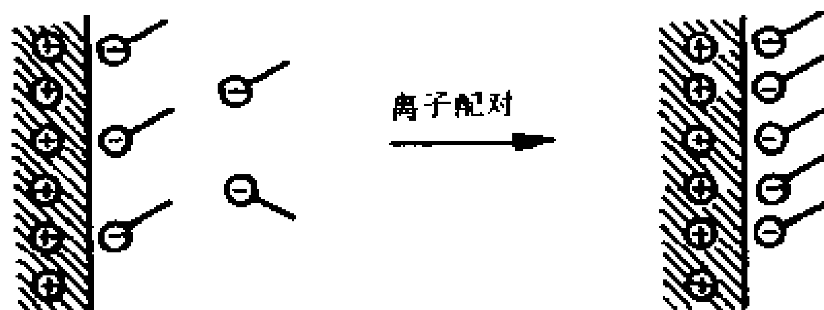


图 2－1－13 离子对吸附机理

3. 氢键形成吸附

通过表面活性剂分子或离子与固体表面极性基团形成氢键的吸附作用(图2－1－14)，也包括Lewis酸－Lewis碱相互作用引起的吸附(图2－1－15)。

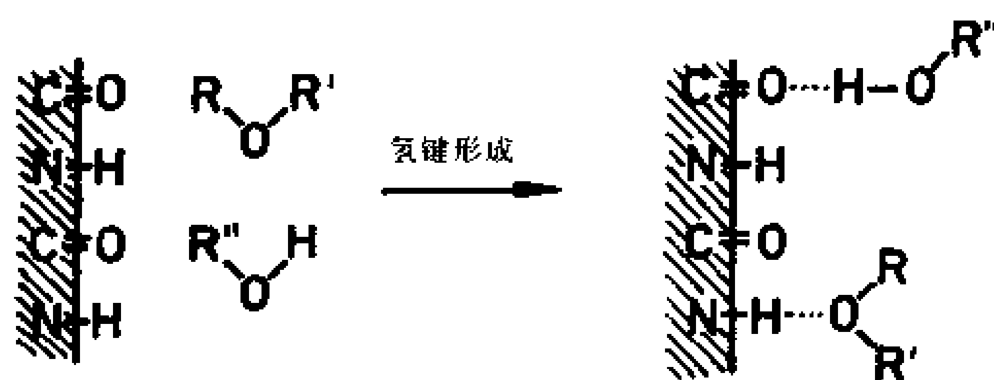


图 2-1-14 氢键形成吸附机理

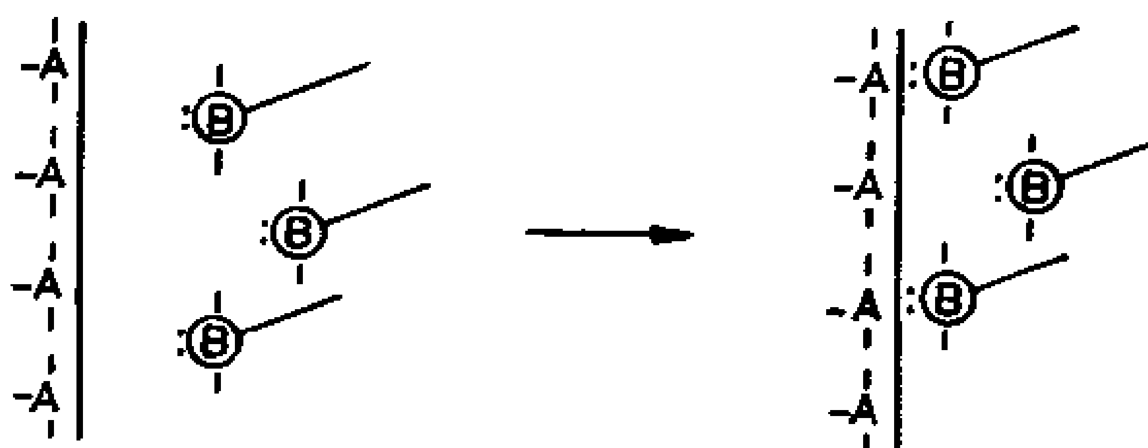


图 2-1-15 通过Lewis酸—碱相互作用的吸附机理

4. π电子极化吸附

吸附物分子中含富有电子的芳香核时，固体吸附剂的表面有强的正电性的位置，两者之间吸引作用产生吸附。

5. 色散力

通过吸附物和吸附剂分子之间的色散力产生的吸附，此种吸附作用一般是随吸附物相对分子质量的增加而增大。这种吸附在任何场合下皆可发生，即也存在于其他类型的吸附中，作为它们的补充，例如，此种吸附机理(图2-1-16)可以从表面活性剂离子在离子交换吸附中取代同电性无机离子的能力较为显著来说明。

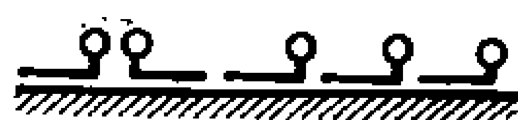


图 2-1-16 色散力吸附机理

6. 憎水作用吸附(图2-1-17)

表面活性剂亲油基的相互作用，使憎水链聚集，憎水链由水中逃离的倾向变得足够大，以至于促使聚集的憎水链吸附于不带电的固体表面[图2-1-17(a)]。在带电的固体表面，离子表面活性剂被吸附在表面上，相邻近的表面活性剂分子的亲油基与已吸附的表面活性剂分子的油亲基相互吸引，吸附在固体表面[图2-1-17(b)]。

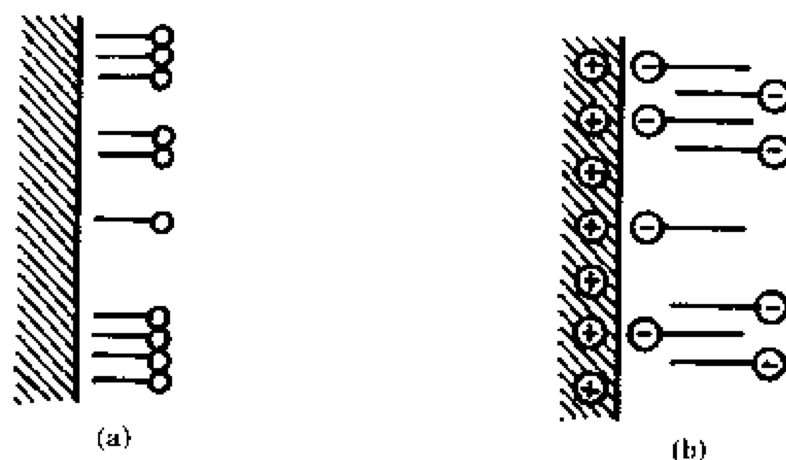


图 2-1-17 憎水作用吸附机理

(a) 不带电表面 (b)— 带电表面

三、表面活性剂溶液吸附等温线

在一定温度下，吸附量与溶液浓度之间的平衡关系曲线称为吸附等温线。从吸附等温线的分析，可以定性和定量地揭示表面活性剂在固/液界面上的吸附作用，其中包括：单位面积或质量的固体的表面活性剂的吸附量，吸附量与表面活性剂溶液浓度变化的关系，比较不同表面活性剂的吸附效率和所能达到的最大吸附程度，被吸附分子相对于表面和溶液的取向，表面活性剂吸附对固体表面的影响。

表面活性剂在固/液界面上吸附作用的实验研究表明，这类吸附作用中，一般所观察到的吸附等温线多属于Langmuir型等温线(图2－1－18)，也常用Langmuir公式表示：

$$n_1^s = \frac{n_m^s c_1}{c_1 + a}$$

式中：n_1^s——每克固体吸附剂吸附表面活性剂的量，mol/g或mmol/g；

n_m^s——表面单分子层饱和吸附量，mol/g或m mol/g；

c_1——达到吸附平衡时溶液中表面活性剂的浓度，mol/L；

a——常数[$=55.3\exp(\Delta G^0/RT)$]，mol/L；T为绝对温度，接近室温；ΔG^0是无限稀释时吸附自由能。

Betts导出Langmuir公式时，作了一些假设前提，包括：吸附膜是单分子层，吸附剂表面是均匀的，溶质和溶剂有相同的摩尔表面积，表面相和体相的性质皆为理想的，即在两相中皆无溶质－溶质或溶剂－溶质的相互作用。尽管这些假设前提不能完全满足，但很多表面活性剂都显示出了Langmuir型的行为。

由于实际体系是非常复杂的，尽管吸附作用的实验数据符合Langmuir公式，但并不意味着上述假设前提被完全满足。特别是在表面活性剂溶液的情况下，分子间侧向的相互作用不存在是不真实的。此外，很多表面活性剂溶液表现出Langmuir型的吸附作用是在一些影响吸附等温线的因素相互补偿的结果。一些影响等温线形状的因素包括：表面活性剂胶团的形成，界面电势，吸附剂表面的不均匀性和分子间侧向相互作用等。

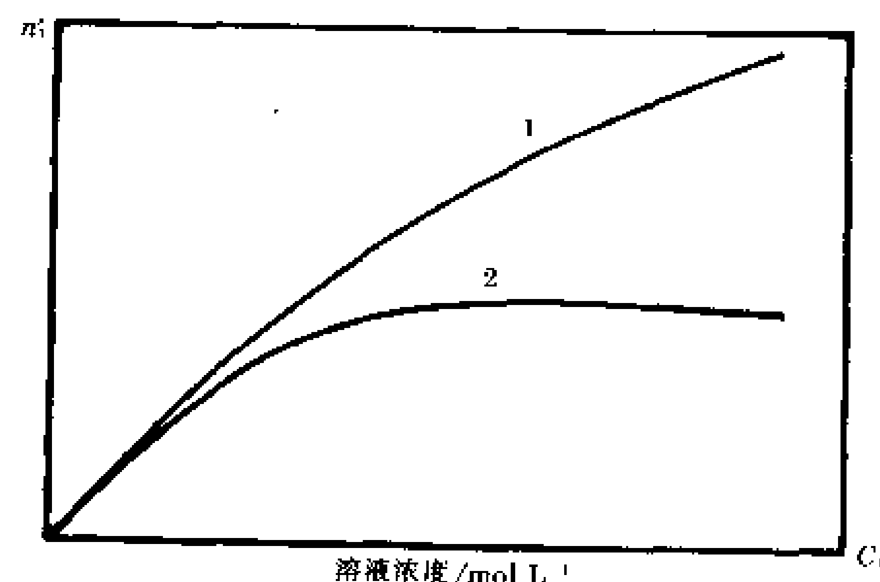


图 2－1－18 Langmuir吸附等温线和Freundlich吸附等温线示意图

1—Freundlich吸附 2—Langmuir吸附

若溶液浓度不太大，这时溶质吸附量未达饱和，吸附等温线可用Freundlich公式表示(见图2－1－18)。

$$n_1^s = kc_1^{1/n}$$

式中，k和n为常数，n通常大于1。一般，这类吸附等温线表示有多层吸附存在。工业上的脱色过程正是利用这类型的吸附作用。

四、影响表面活性剂在固体上吸附的因素

(一) 表面活性剂的分子结构

表面活性剂的分子结构对其在固体表面吸附的影响包括表面活性剂的类型(离子或非离子)、疏水基的链长、直链或支链、脂肪基或芳香基。一般吸附剂在水中(中性时),表面上大多数带有负电荷,因而,较易吸附阳离子表面活性剂,不易吸附阴离子表面活性剂。一般来说,不论何种类型的表面活性剂,其同系物在固体表面的吸附总是符合碳氢链越长越易于被吸附的规律(表2－1－3)。对于一个苯环,相当于3～3.5个—CH_2—基的作用。

表 2-1-3　一些典型表面活性剂在不同类型底基的吸附效率($-\log c_0$)

表面活性剂	吸附底基	温度/°C	pH(I.S)[1]	$-\log c_0$[2]
$n-C_8H_{17}SO_4Na$	AgI	20	3(0.001)	2.60
$n-C_{10}H_{23}SO_4Na$	AgI	20	3(0.001)	3.89
$n-C_{12}H_{25}SO_4Na$	AgI	20	3(0.001)	4.50
$n-C_{14}H_{29}SO_4Na$	AgI	20	3(0.001)	5.15
$n-C_{10}H_{23}SO_4Na$	$\alpha-Al_2O_3$	25	7.2(0.002)	2.75
$n-C_{12}H_{25}SO_4Na$	$\alpha-Al_2O_3$	25	7.2(0.002)	3.55
$n-C_{14}H_{29}SO_4Na$	$\alpha-Al_2O_3$	25	7.2(0.002)	4.25
$n-C_{16}H_{33}SO_4Na$	$\alpha-Al_2O_3$	25	7.2(0.002)	5.00
$n-C_{10}H_{23}NH_3OAc$	SiO_2	25	6.7	1.75
$n-C_{12}H_{25}NH_3OAc$	SiO_2	25	6.7	2.60
$n-C_{14}H_{29}NH_3OAc$	SiO_2	25	6.7	3.45
$n-C_{16}H_{33}NH_3OAc$	SiO_2	25	6.7	4.30
$n-C_{18}H_{37}NH_3OAc$	SiO_2	25	6.7	5.15

注: ① I.S: 离子强度,指mol/L
② c_0: 在指定温度条件下,产生给定水平的吸附量,溶液所需的表面活性剂浓度

对于非离子表面活性剂的吸附,除受亲油基的影响外,还需考虑亲水基的作用。有聚氧乙烯基的非离子表面活性剂在固体上的吸附,一般显示出聚氧乙烯链越长则吸附越少的规律。

在亲油基两端具有两个离子基团的表面活性剂或亲油基与吸附剂表面有强烈作用的表面活性剂,在固体表面吸附时,会形成"门式"或"平躺"式的构型,使其饱和吸附量将小于一般仅有单离子基团的表面活性剂。

(二) 电解质添加的影响

在有强烈带电吸附位的固体吸附剂和离子表面活性剂溶液的体系中,添加中性电解质(如NaCl和KBr)会减少离子表面活性剂在异性电荷表面上的吸附作用,增加在同性电荷表面上的吸附作用。这一作用可能是由于在较高离子强度条件下,同性电荷之间排斥作用减少,异性电荷的吸引作用减少。增加水相的离子强度会增加离子表面活性剂在同性电荷表面上的吸附作用。多价离子,特别如Ca^{2+},吸附在吸附剂表面,产生正电荷位置,阴离

了表面活性剂会吸附在这些位置上，这些多价离子的存在使阴离子表面活性剂的吸附作用增加。

在非极性亲油的吸附剂和离子表面活性剂的体系中，中性电解质的添加，会减少电性相同的已吸附在表面的离子与正在接近表面离子之间的排斥作用，使表面活性剂分子排列得更紧密，增加了离子表面活性剂在该类界面上的吸附作用（图2－1－19和图2－1－20）。往阴离子表面活性剂水溶液中添加少量的阳离子表面活性剂或往阳离子表面活性剂添加少量的金属羧酸盐都会增加主体离子表面活性剂的吸附作用。

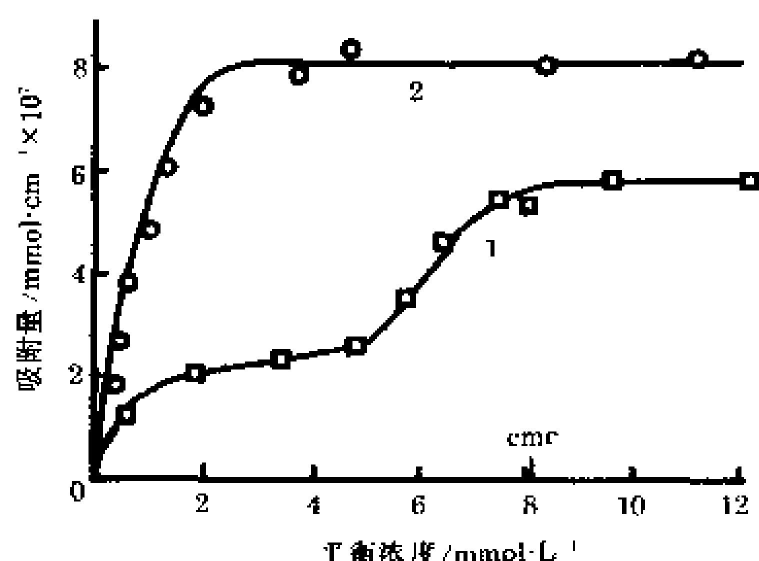


图 2－1－19 $C_{12}H_{25}SO_4Na$在石墨化碳黑上的吸附(25°C，水溶液)

1—纯水溶液 2—0.1mol/L NaCl水溶液

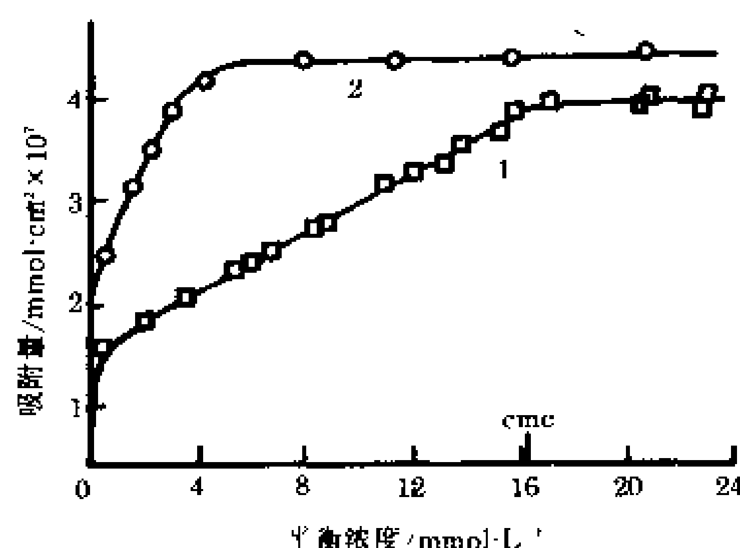


图 2－1－20 $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Br$在石墨化碳黑上的吸附(25°C水溶液)

1—纯水溶液 2—0.1mol/L KBr水溶液

(三) 溶液的pH值

对于某些吸附剂，含有弱酸或弱碱基团，如蛋白质、纤维素、聚丙烯酸酯、二氧化硅、氧化铝、矿物氧化物和羊毛等，它们都是带电荷的底基，随着水溶液的pH值下降，固体表面将变成带有更多的正电荷，更少的负电荷，结果使阴离子表面活性剂吸附增加，阳离子表面活性剂吸附减少。反之亦然。

pH值的改变也较显著的影响含羧酸基(皂类)和非季铵基的表面活性剂。在这样的情况下，pH值的改变可使含有能强烈地吸附在异性电荷位置上的离子表面活性剂转变成为只能通过氢键或色散力吸附的中性分子。pH值的改变对含聚氧乙烯的非离子表面活性剂也有明显的影响，由于其中的醚键在低pH值时是亲质子的，产生带正电的基团，这些基团可吸附在带负电的底基上。

(四) 温度的影响

离子表面活性剂在液－固界面的吸附量，一般随温度升高面降低，但与pH值变化的影响比较，温度的影响是不显著的。然面，随着温度升高，含聚氧乙烯的非离子表面活性剂的吸附作用增加，这可能由于温度升高，溶质－溶剂(即聚氧乙烯基的水合)相互作用减少的缘故。

(五) 吸附剂表面性质的影响

吸附剂表面性质对溶液中表面活性剂吸附作用的影响是极其重要的，情况也较复杂，其影响因素包括吸附剂的分散度、多孔性和表面基团的性质。

1. 非极性亲油表面的吸附

这类界面的一般的底基是碳、聚乙烯和聚丙烯。色散力在这类吸附中起主要作用。纯单官能团的阴离子表面活性剂和阳离子表面活性剂的吸附等温线属Langmuir型(图2－1－19和图2－1－20)。在水溶液中，亲油基吸附在固体的表面，亲水基向水溶液。在浓度低时，亲油基"平躺"在界面上，像一列列"火车"或呈"L"型(图2－1－16);随着吸附程度的增加，分子将逐渐垂直取向，直至达到饱和吸附，形成密集排列的结构，一般常在临界胶束浓度附近达到饱和。

2. 极性不带电表面的吸附

这类界面包括聚酯、聚酰胺、聚丙烯酸酯和棉花等。这类吸附在工业上较重要，其吸附机理远较非极性亲油表面吸附复杂，例如，表面活性剂的取向是几种因素平衡的结果。

在极性表面吸附中，主要的作用力包括色散力、偶极相互作用、氢键和其它酸－碱作用。色散力和偶极相互作用之间的相对平衡是决定表面活性剂吸附模型的最主要的因素。如果色散力起作用，吸附作用与非极性表面相似;相反，如果偶极相互作用占优势，表面活性剂的取向相反，即亲水基向着固体界面，亲油基指向水溶液。显然，上述两种吸附模式引起的结果是很不相同的，例如，在聚酯及尼龙66上，皂类的脂肪酸发生吸附，而季铵及硫酸酯基成磺酸基则不易吸附。对于有—OH或NH基的吸附剂，如棉纤维及尼龙纤维，能够较多地吸附聚氧乙烯类型的非离子表面活性剂。

3. 有强的带电吸附位置的表面吸附

这类吸附是最复杂的一种吸附。从表面性质的角度考虑，这类吸附包括了上述各种吸附机理。然而，最主要的还是电荷之间相互作用的机理，这类机理对外界条件很敏感(如pH值，中性电解质和无表面活性的共溶质的存在等)。

具有带电表面的物质，包括大部分无机氧化物和工艺上重要的盐类(如二氧化硅、氧化铝、二氧化钛等)、卤化银、含离子共聚单体的乳液聚合物、蛋白质和纤维素等。了解这样的表面与表面活性剂的作用，对更有效地利用这些作用，应用于油漆和颜料分散，造纸工业、纤维工业、制药和化妆品工业都是很重要的。

在含带电表面和离子表面活性剂的体系中，存在多种可能的相互作用。表面活性剂的吸附可以通过离子交换、离子对形成及"憎水键"形成而进行。Rosen提出这类型吸附包括三种相继的机理，吸附等温线为"S"型(图2－1－21)。在开始阶段(第一阶段)，表面活性剂通过离子交换取代了已被吸附的反离子而吸附，表面电性没有改变。吸附继续进行，表面活性剂分子由溶液吸附至未被反离子占据的电荷位置，形成离子对(第二阶段)，表面的净电荷减少，吸附量显著地增加。由于已被吸附的表面活性剂离子的碳氢键与溶液中邻近的表面活性剂离子的碳氢链间的相互作用。在远低于cmc浓度时，这种碳氢链的聚集并非形成胶团，这种聚集作用称为"半胶团形成"(Hemimicell formation)或"合作吸附"(Cooperative adsorption)。在这阶段吸附剂表面电荷被吸附的异电性的表面活性剂离子中和，最后会导致表面电荷变性，获得与表面活性剂离子同性的电荷。在第三阶段中，溶液中表面活性剂离子要进一步吸附，必须克服同性电荷间的斥力，所以，吸附作用随浓度的增长而逐渐变得缓慢。如果碳氢链间的相互引力不足以克服离子亲水基间的相互斥力，第二阶段的吸附可能不发生。在这样情况下，当溶液相的离子强度低时，吸附等温线可能转

变成L－型，通过离子交换和离子对的机理，继续按第一阶段的模式吸附，直至基底原有的电荷被中和，并获得与表面活性剂同性的电荷。

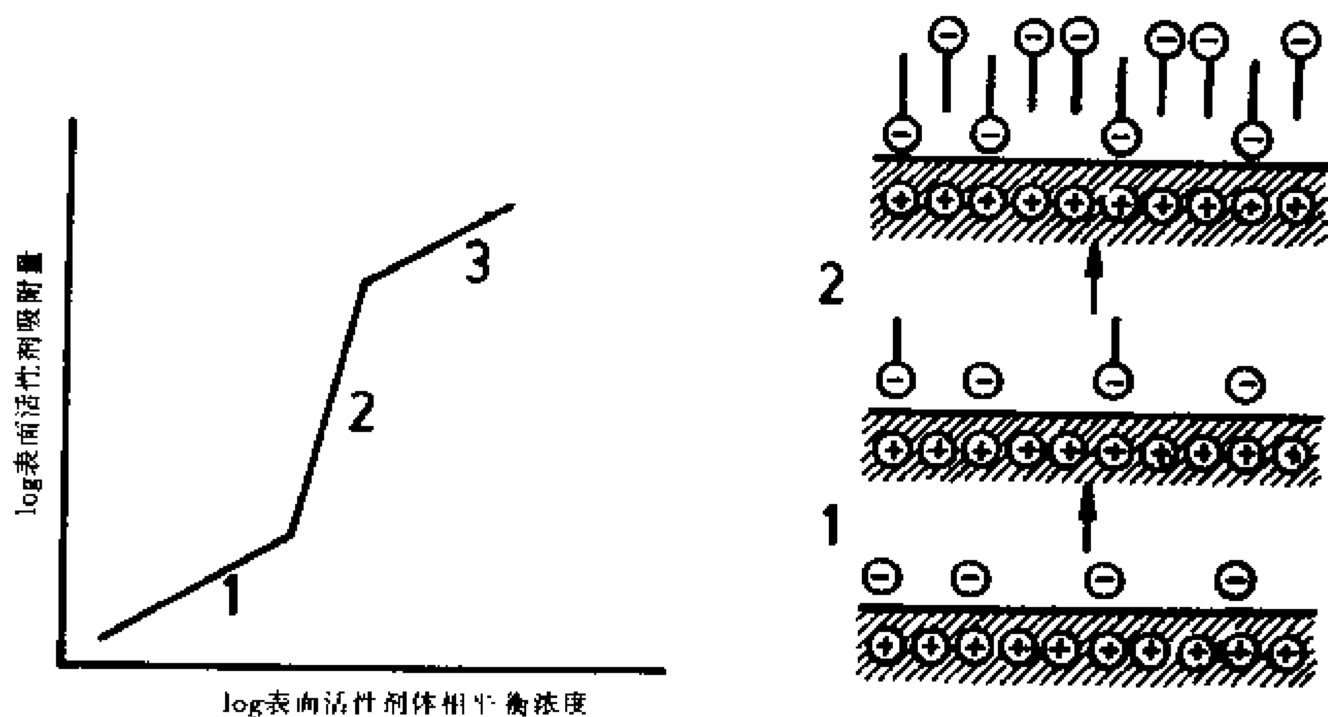


图 2－1－21 离子表面活性剂在异性电荷基底上的S－型的吸附等温线和各阶段的吸附机理

五、表面活性剂的吸附对固体表面性质的影响

固体自水溶液中吸附表面活性剂后，其表面性质有不同程度的改变。固体(包括粉末)的表面处理和改性已在工业上广泛应用，如在浮选、洗涤、悬浮分散、印染、化妆品和药物等方面。

表面活性的吸附对固体表面的影响的主要机理是改变固体表面的亲水或亲油性和表面电荷(图2－1－22)。带正电荷的团体表面，浸入阴离子表面活性剂的水溶液中，固体表面吸附一层阴离子表面活性剂，其表面正电荷被中和后，表面电荷变为零，表面变为亲油性。如果浓度加大，继续吸附，形成阴离子表面活性剂双层，表面变成带负电荷，同时又变为亲水性、在实际应用中，例如化妆品的粉体(如钛白粉、颜料、尼龙微球和纤维素微球等)常用二甲基硅氧烷、植物蜡类和白矿油处理，改变其表面性质，使之能稳定地悬浮分散在O/W或W/O体系。

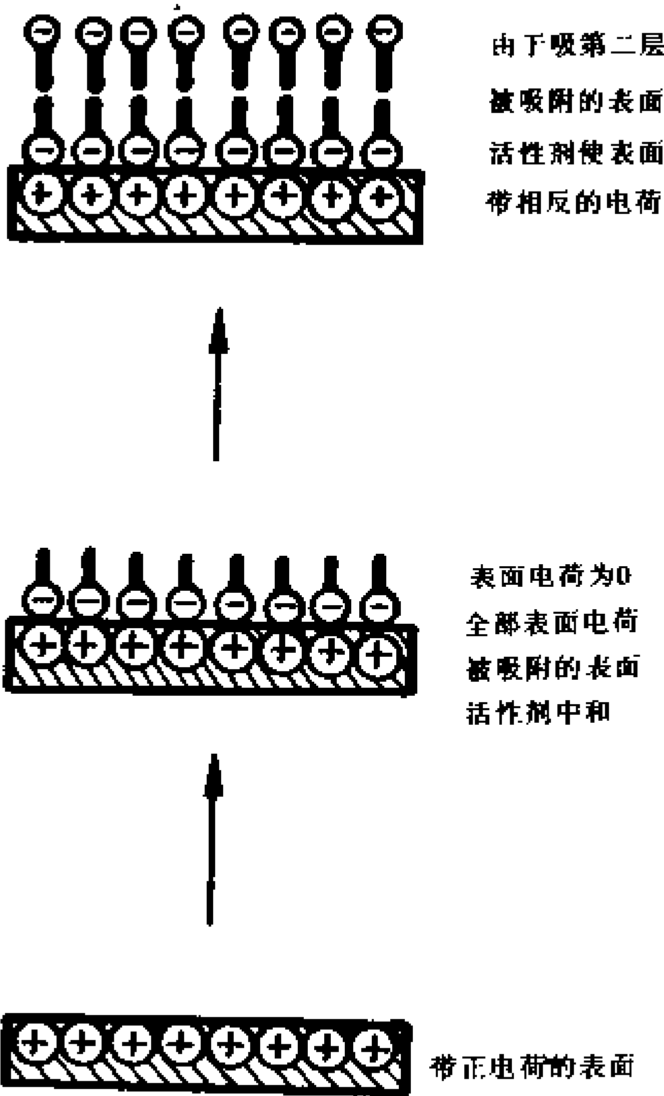


图 2－1－22 被吸附的表面活性剂双层使表面电荷变性的过程

参考文献

〔1〕 Rosen, M. J.: Surfactants and Interfacial Phenomena, 2nd ed., New York, John Wiley & Sons, Inc., 1989, pp 33～107

〔2〕 Myers, D. : Surfactant Science and Technology, VCH Publishers, Inc., 1988, pp. 273～302

〔3〕 赵国玺编著:《表面活性剂物理化学》, 第2版, 65～129页, 北京, 北京大学出版社, 1991年。

〔4〕 Attwood, D. and Florence, A. T.: Surfactant Systems－Their chemistry, pharmacy and biology, London－New York, Chapman and Hall, 1983, pp.12～30

〔5〕 Knowlton, J. and Pearce, S.: Handbook of Cosmetic Science and Technology, U. K., Elsevier Science Publisher Ltd., 1993, pp. 67～120

〔6〕 Rieger, M. M.eds: Surfactants in Cosmetics New York, Marcel Dekker, Inc., 1985

第二章　表面活性剂在溶液中的状态

表面活性剂是一种两亲性分子，它不仅具有优先吸附在界面的特性，而且它的溶液的物理化学性质与一般无机盐类也有显著的区别。表面活性剂溶液的浓度到达某一定值后，在溶液中，表面活性剂分子会形成各种有序的组合体(Organized assembiles)。胶束化作用或胶束的形成是表面活性剂溶液十分重要的基本性质。一些重要的界面现象(如洗涤和加溶作用等)都与胶束的形成有关。

近年来，对由表面活性剂分子在溶液中形成有方向性和有序排列的缔合结构进行了较深入的研究，把胶束、微乳液、溶致液晶、单分子层、多分子层、类脂黑膜(BLM)、泡囊等都包括在缔合结构内，逐步形成分子有序组合体的内聚能理论。这些体系在生命科学及材料科学等方面，起着越来越重要的作用。上述这些聚集体在各类化妆品中(如脂质体泡囊、凝胶、香波和香精加溶等)都会遇到的。了解表面活性剂在溶液中形成的组合体的性质、结构、形成和转变条件，对选择和利用表面活性剂是很有用的。

第一节　表面活性剂溶液的基本特性

一、临界胶束浓度

在上一章第三节中讨论了表面活性剂在溶液界面上吸附的问题时，已提到：溶液表面张力随浓度对数变化的关系图(图2－1－6)中有一突变点，即表面张力随浓度变化过程中，当浓度增加到一定值以后，表面张力不再降低或变化很小。这表明表面性质的变化与溶液内部性质有密切的关系。图2－2－1表明一种典型的表面活性剂水溶液的物理化学性质随浓度变化的关系，所有物理性质的变化中皆有一个转折点，而此转折点又都在一不大的浓度范围内。这种情况在其他表面活性剂溶液中也同样存在。

一般认为，表面活性剂在溶液中，超过一定浓度时会从单个离子或分子缔合成为胶态的聚集物，即形成胶束(或称胶团)。溶液性质发生突变时的浓度，即胶束开始形成时溶液的浓度，称为临界胶束浓度(简写cmc)。胶束形成的过程称为胶束化作用。

当表面活性剂浓度在cmc以下时，它以单个分子或离子状态吸附于溶液表面，形成表面吸附，其体相中的浓度小于它在表面上的浓度，使溶液自由能减少，体系达到稳定。浓度增至cmc时，表面吸附已经饱和，Γ_m达到最大值。浓度在cmc以上时，表面活性剂在体相中的浓度增大，这样一些含亲水和亲油基的分子溶于水中后，水的结构会改变，使之能容纳溶质分子，这样增加了体系的自由能。要降低体系的自由能使体系稳定，体系倾向于使表面活性剂分子吸附于溶液的界面上，使亲油基从水中“排出”或“逃离”水相。由于表面吸附已达饱和，表面活性剂分子只有通过形成分子聚集体(如胶束)，使其亲油基向内，亲水基指向水相，使溶液的自由能降低，体系稳定。因面，胶束化作用是减少体相因水结构改变，降

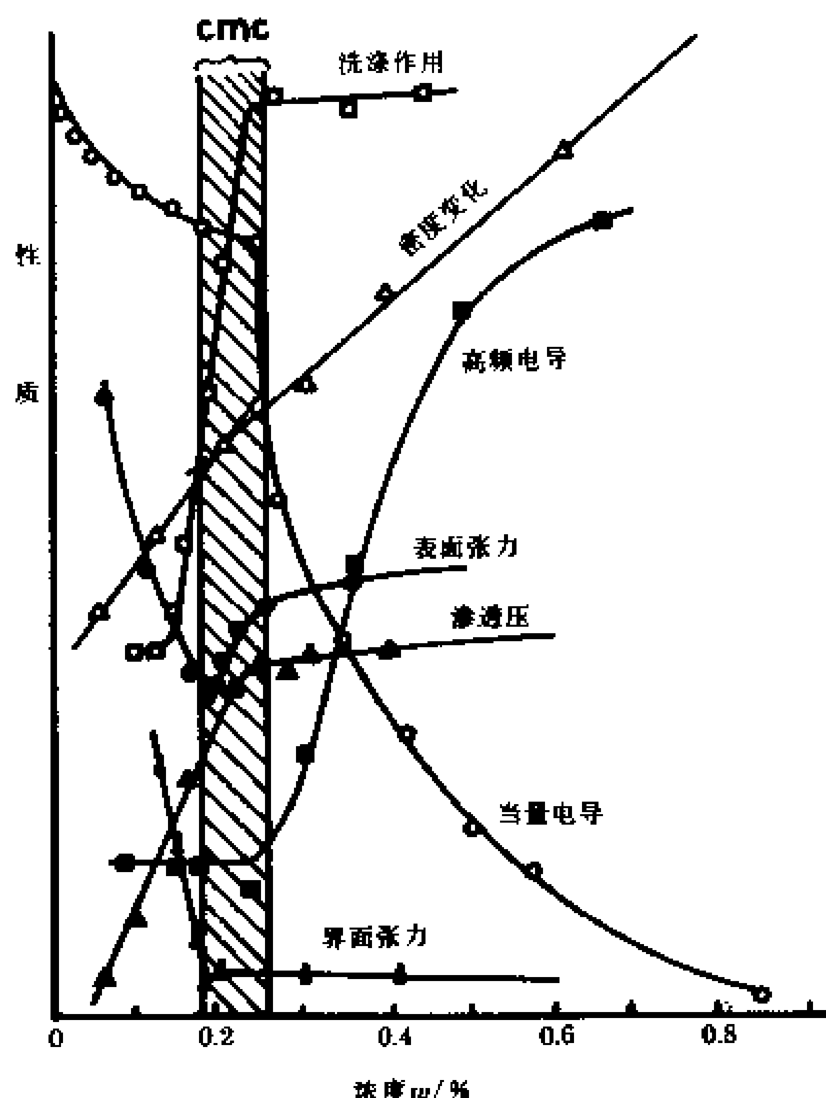


图 2-2-1 十二烷基硫酸钠水溶液的各种性质与浓度的关系[1]

低溶液自由能的另一种吸附作用。

尽管上述过程使体系的自由能下降，但另一方面，由于表面活性剂分子由体相转移至胶束，被限制在胶束内，使其运动自由度有一些损失，并且在离子表面活性剂的情况下，胶束内还存在同性电荷的排斥作用。这些因素会使体系的自由能增加，因而，对胶束的形成起相反的作用。由此可见，胶束是否形成取决于这些胶束化作用的促进因素和对抗因素之间的平衡。

二、胶束的结构和形状

在水溶液中产生胶束的形状对决定表面活性剂溶液的各种性质是很重要的，例如溶液的粘度、对水不溶物的加溶能力和浊点等。

现在，胶束的主要类型包括(图2－2－2～2－2－4)：(a)较小的球型结构(聚集数＜100)，包括O/W型(胶束)和W/O型(反胶束)，(b)有半球封端的伸长圆筒棒状胶束，(c)大的平层状胶束，(d)泡囊：成一层或多层同心的双层胶束组成球形和椭球形的结构。

在水溶液中，表面活性剂分子总是按一定方式取向，极性基团指向水相，亲油基团远离水相。在离子胶束中，水溶液—胶束界面区包含离子性的端头，从属于这些基团的Stern双电层和与胶束及水缔合的反离子，其周围还存在扩散层(图2－2－2)。聚氧乙烯的非离子表面活性剂形成胶束的结构稍有不同，没有反离子的外层，存在卷曲状水合的聚氧乙

烯链。

含有疏水基的胶束内部区域的半径约为疏水链完全伸直的长度。水相可渗透入远离疏水基部分的区域，与亲水基相连的头一个甲基通常也被考虑作为水合的球壳层。球状胶束可被分成水可渗透的外核和拒水的内核。

在非水介质中，胶束的结构是相似，形成反胶束(W/O型)，亲水端在内，被含有疏水基的外层和非极性溶剂包围着。偶极—偶极的相互作用把亲水基保持在胶束的内心。

温度和表面活性剂浓度的变化，液相中的添加剂，表面活性剂的结构基团都可能引起胶束的大小、形状和聚集数的变化，从而引起胶束由球形⟶棒状⟶层状的改变。

Mitchell等人[2]以表面活性剂分子亲水和疏水基所占有的空间和胶束形状几何学为基础，发展胶束结构的理论。提出利用参数$V_H/l_C a_0$决定胶束的形状。其中V_H为在胶束内心疏水基占有的体积，l_C是在胶束内心疏水基的长度，a_0是在胶束—溶液界面上亲水基截面积。$V_H=27.4+26.9n$ Å^3，n为嵌埋在胶束心碳链的原子数，取决于链的伸展程度，$l_C \leqslant 1.5+1.265n$ Å，对于饱和的直链，l_C可以是完全伸展链的80%。$V_H/l_C a_0$值与胶束的构型有如下的近似关系：

$V_H/l_C a_0$值	胶束的构型
$0\sim\frac{1}{3}$	在水介质为球型
$\frac{1}{3}\sim\frac{1}{2}$	在水介质为圆筒型
$\frac{1}{2}\sim 1$	在水介质为层型
>1	在非水介质的反相胶束

在水介质中，带有庞大或堆积疏松的疏水基和瘦长疏水基的表面活性剂倾向形成球型的胶束，带有短面胖和小的密堆积的亲水基的表面活性剂，倾向形成层状或圆筒型的胶束。

有两个烷基链的表面活性剂，在水的介质中，倾向形成泡囊。能否形成泡囊取决于烷基的长度和亲水基的性质。随着烷基的长度增长，亲水基之间的静电排斥减弱，有利于泡囊的形成。如果静电排斥增强，胶束的类型会发生变化。

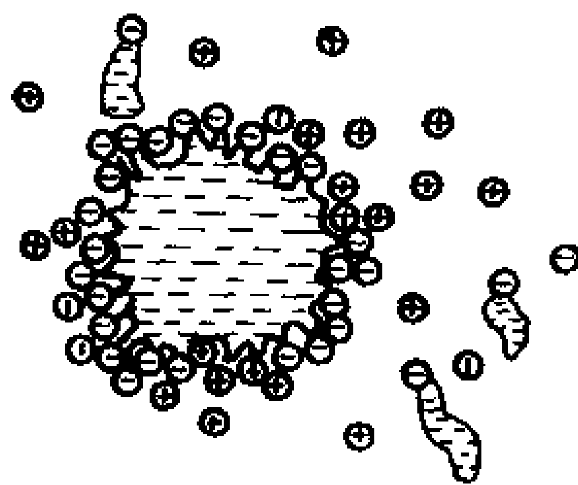


图 2-2-2 水溶液中离子胶束结构示意图

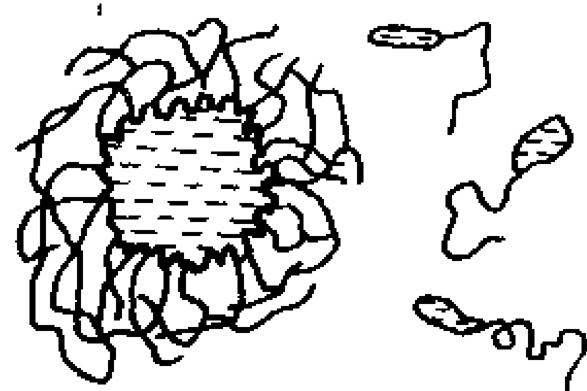


图 2-2-3 水溶液中聚氧乙烯化非离子胶束的结构示意图

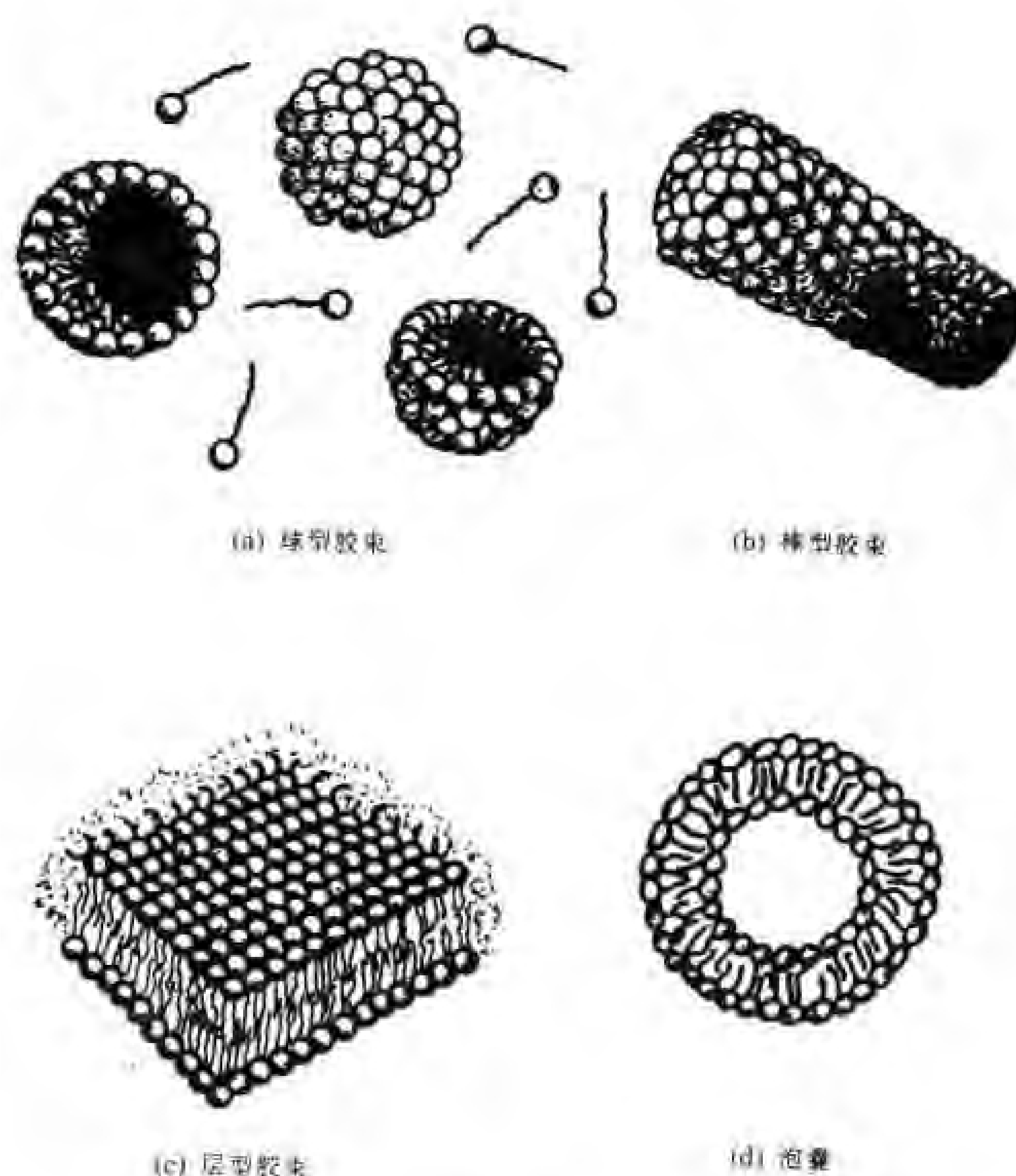


图 2-2-4 几种主要类型胶束的示意图

三、胶束的聚集数

胶束聚集数是胶束大小的量度，即缔合胶束的表面活性剂分子(或离子)的数目。它可用各种实验方法测定，例如光射散法、超离心沉降速度法、NMR自扩散系数法、小角度中子散射法、荧光探针法和激光散射法等。目前，已积累了相当量的胶束聚集数的数据。表2－2－1选列了一些表面活性剂聚集数。

由于胶束的大小和分散性对多方面的内因(如亲油基结构、亲水基的类型等)和外因(温度、压力、pH值、电解质含量等)很敏感，胶束的聚集数的变化规律也是较复杂的。一般说来，也存在一些规律性[3]，其中包括：

① 在水介质中，表面活性剂的亲油基碳原子数增加时，胶束聚集数就相应地增加，特别是非离子表面活性剂，增加趋势更大。

② 含聚氧乙烯链的非离子表面活性剂，碳氢链长不变时，随聚氧乙烯链增长，其胶束聚集数减少。总的说来，在水介质中，表面活性剂与溶剂之间的不相似性越大，则聚集数越大。

③ 在离子表面活性剂的溶液中加入无机盐时，胶束聚集数往往随浓度增加面增加。这是因为电解质加入后，使围绕表面活性剂离子头的双电层压缩，减少其间的排斥力，使之可堆积得更密集。

④ 温度对于离子表面活性剂在水溶液中的聚集数没有太大的影响。然而，温度升高

却总是使非离子表面活性剂聚集数增加，而且，往往增加很多，特别是接近表面活性剂的浊点时更为明显。

⑤ 若将碳氢化合物或长链化合物加入到浓度在cmc以上的表面活性剂溶液中，则因胶束的形成而使这些一般不溶于水的物质加溶，加溶作用一般会使胶束聚集数增加，直至到达加溶极限为止。在极性溶剂中(如氯仿或乙醇)，胶束化作用不会发生，即使发生，聚集数也十分小。

表 2-2-1　　几种表面活性剂胶束聚集数[3,4]

表面活性剂	溶剂	温度t/°C	聚集数
$C_8H_{17}SO_3^- Na^+$	H_2O	23	25
$(C_8H_{17}SO_3)_2Mg^{2+}$	H_2O	23	51
$C_{10}H_{21}SO_3^- Na^+$	H_2O	30	40
$C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$	H_2O	40	54
$C_{14}H_{29}SO_3^- Na^+$	H_2O	60	80
$C_{14}H_{29}SO_3^- Na^+$	0.01mol/L NaCl	23	138
$C_{10}H_{21}N^+(CH_3)_3Br^-$	H_2O	20	39
$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_3Br^-$	H_2O	20	55
$C_{14}H_{29}N^+(CH_3)_3Br^-$	H_2O	20	70
$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	25	2430
$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_7H$	H_2O	25	594
$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_9H$	H_2O	25	219
$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_{12}H$	H_2O	25	152
$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_{21}H$	H_2O	25	70

四、影响表面活性剂水溶液临界胶束浓度的因素

临界胶束浓度(cmc)可以作为表面活性剂的表面活性的一种量度，也是表面活性剂溶液性质发生显著变化的一个“分水岭”。在理论上和实际应用上都是很重要的参数。现在已积累了大量的表面活性剂的cmc数据。表2－2－2列出一些表面活性剂的cmc值。

对表面活性剂水溶液cmc值影响较重要的因素包括：(a)表面活性剂的结构，(b)溶液中添加电解质的存在，(c)溶液中各种有机物的存在，(d)第二液相的存在，(e)溶液的温度。表2－2－2的数据可作为上述影响情况的一些例证。

(一) 表面活性剂结构

一般说来，表面活性剂疏水性增加，在水介质中的cmc值增大。

1. 疏水基的影响

(1) 表面活性剂的碳氢链长的影响

在水溶液中，离子性表面活性剂碳氢链的碳原子数在8～16范围内，cmc值随亲油基碳氢链的碳原子数的增加而下降，即在同系物中，一般直链亲油基每增加一个—CH_2—，cmc下降约一半(参见表2－2－2序号6～10，11～17，19～23，24～28，29～32等同系物系列)。对于非离子和两性表面活性剂，一般每增加两个碳原子，cmc下降*1/10*(参见表2－2－2序号33～37，41，42，49和52～54)。Klevens用下述经验公式表示这一规律。对于

表 2-2-2　　一些表面活性剂的临界胶束浓度[4]

序号	化合物	溶剂	温度/°C	cmc/mol·L^{-1}
1	$C_{11}H_{23}COONa$	H_2O	25	2.6×10^{-2}
2	$C_{12}H_{25}COOK$	H_2O	25	1.25×10^{-2}
3	$C_{15}H_{31}COOK$	H_2O	50	2.2×10^{-3}
4	$C_{17}H_{35}COOK$	H_2O	55	4.5×10^{-4}
5	$C_{17}H_{33}COOK$(油酸钾)	H_2O	50	1.2×10^{-3}
6	$C_8H_{17}SO_3^-Na^+$	H_2O	40	1.6×10^{-1}
7	$C_{10}H_{21}SO_3^-Na^+$	H_2O	40	4.0×10^{-2}
8	$C_{12}H_{25}SO_3^-Na^+$	H_2O	40	1.1×10^{-2}
9	$C_{14}H_{29}SO_3^-Na^+$	H_2O	40	2.5×10^{-3}
10	$C_{16}H_{33}SO_3^-Na^+$	H_2O	50	7.0×10^{-4}
11	$C_8H_{17}SO_4^-Na^+$	H_2O	40	1.4×10^{-1}
12	$C_{10}H_{21}SO_4^-Na^+$	H_2O	40	3.3×10^{-2}
13	$C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$	H_2O	40	8.6×10^{-3}
14	$C_{13}H_{27}SO_4^-Na^+$	H_2O	40	4.3×10^{-3}
15	$C_{14}H_{29}SO_4^-Na^+$	H_2O	40	2.2×10^{-3}
16	$C_{15}H_{31}SO_4^-Na^+$	H_2O	40	1.2×10^{-3}
17	$C_{16}H_{33}SO_4^-Na^+$	H_2O	40	5.8×10^{-4}
18	$C_{18}H_{37}SO_4^-Na^+$	H_2O	40	2.3×10^{-4}
19	$C_8H_{17}N(CH_3)_3^+Br^-$	H_2O	25	1.4×10^{-1}
20	$C_{10}H_{21}N(CH_3)_3^+Br^-$	H_2O	25	6.8×10^{-2}
21	$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3^+Br^-$	H_2O	25	1.6×10^{-2}
22	$C_{14}H_{29}N(CH_3)_3^+Br^-$	H_2O	25	3.6×10^{-3}
23	$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+Br^-$	H_2O	25	9.2×10^{-4}
24	$C_{12}H_{25}Pyr^+Cl^-$	H_2O	25	1.7×10^{-2}
25	$C_{12}H_{25}Pyr^+Cl^-$	0.1mol/L NaCl	25	4.8×10^{-3}
26	$C_{12}H_{25}Pyr^+Cl^-$	0.5mol/L NaCl	25	1.7×10^{-3}
27	$C_{16}H_{33}Pyr^+Cl^-$	H_2O	25	9.0×10^{-4}
28	$C_{18}H_{37}Pyr^+Cl^-$	H_2O	25	2.4×10^{-4}
29	$C_4H_9SO_4^-\cdot{}^+N(CH_3)_3C_{12}H_{25}$	H_2O	25	5.0×10^{-3}
30	$C_6H_{13}SO_4^-\cdot{}^+N(CH_3)_3C_{12}H_{25}$	H_2O	25	2.0×10^{-3}
31	$C_8H_{17}SO_4^-\cdot{}^+N(CH_3)_3C_{12}H_{25}$	H_2O	25	5.2×10^{-4}
32	$C_{12}H_{25}SO_4^-\cdot{}^+N(CH_3)_3C_{12}H_{25}$	H_2O	25	4.6×10^{-5}
33	$C_8H_{17}N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$	H_2O	27	2.5×10^{-1}
34	$C_{10}H_{21}N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$	H_2O	23	1.8×10^{-2}
35	$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2CHCOO^-$	H_2O	23	1.8×10^{-3}
36	$C_{14}H_{29}N^+(CH_3)_2CHCOO^-$	H_2O	23	1.8×10^{-4}
37	$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2CHCOO^-$	H_2O	23	2.0×10^{-5}
38	$C_8H_{17}CH(COO^-)N^+(CH_3)_3$	H_2O	60	8.6×10^{-2}
39	$C_{10}H_{21}CH(COO^-)N^+(CH_3)_3$	H_2O	27	1.3×10^{-2}
40	$C_{12}H_{25}CH(COO^-)N^+(CH_3)_3$	H_2O	27	1.3×10^{-3}

续表

序号	化合物	溶剂	温度/°C	cmc/mol·L^{-1}
41	$C_{10}H_{21}(OC_2H_4)_8OH$	H_2O	25	1.0×10^{-3}
42	$C_{11}H_{23}(OC_2H_4)_8OH$	H_2O	25	3.0×10^{-4}
43	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_2OH$	H_2O	25	3.0×10^{-5}
44	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_3OH$	H_2O	25	5.2×10^{-5}
45	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_4OH$	H_2O	25	6.4×10^{-5}
46	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_5OH$	H_2O	25	6.4×10^{-5}
47	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_6OH$	H_2O	20	8.7×10^{-5}
48	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_7OH$	H_2O	25	8.2×10^{-5}
49	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_8OH$	H_2O	25	1.0×10^{-4}
50	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_9OH$	H_2O	23	10.0×10^{-5}
51	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_{12}OH$	H_2O	23	14.0×10^{-5}
52	$C_{13}H_{27}(OC_2H_4)_8OH$	H_2O	25	2.7×10^{-5}
53	$C_{14}H_{29}(OC_2H_4)_8OH$	H_2O	25	9.0×10^{-6}
54	$C_{15}H_{31}(OC_2H_4)_8OH$	H_2O	25	3.5×10^{-6}
55	$p-t-C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_2H$	H_2O	25	1.3×10^{-4}
56	$p-t-C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_3H$	H_2O	25	9.7×10^{-5}
57	$p-t-C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_4H$	H_2O	25	1.3×10^{-4}
58	$p-t-C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_5H$	H_2O	25	1.5×10^{-4}
59	$p-t-C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	25	2.1×10^{-4}
60	$p-t-C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_7H$	H_2O	25	2.5×10^{-4}
61	$p-t-C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_8H$	H_2O	25	2.8×10^{-4}
62	$p-t-C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_9H$	H_2O	25	3.0×10^{-4}
63	$p-t-C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_{10}H$	H_2O	25	3.3×10^{-4}
64	$(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_3$ $Si(CH_3)_2CH_2(C_2H_4O)_{8.2}CH_3$	H_2O	25	5.6×10^{-5}
65	$(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_3$ $Si(CH_3)_2CH_2(C_2H_4O)_{12.8}CH_3$	H_2O	25	2.0×10^{-5}
66	$C_7F_{15}COO^-K^+$	H_2O	25	2.9×10^{-2}
67	$C_7F_{15}COO^-Na^+$	H_2O	25	3.0×10^{-2}

一同系物系列而言，cmc随碳氢链链长的变化，可用下式表示

$$\lg cmc = A - BN \qquad (2.1)$$

式中，A为给定温度下与特定的离子头有关的常数，B为常数，对离子性表面活性剂，35°C时$B\approx0.3(=\log2)$，非离子和两性表面活性剂$B\approx0.5$，N为亲油基的碳原子数。表2－2－3列出一些类型的表面活性剂的A和B值。

(2) 支链和极性基位置的影响

亲油基含有支链，支链上碳原子对cmc的影响量约为直链上碳原子的一半。亲油基链上存在双键时，cmc值比相应饱和化合物高(见表2－2－1序号4～5)。反式化合物的cmc比顺式化合物的高。在室温和水介质的条件下，在亲油基链上引入极性基团(如—O—和

表 2-2-3　　各种表面活性剂的A和B值[4]

表面活性剂	温度/°C	A	B
$C_nH_{2n+1}COO^-Na^+$	20	1.85	0.30
$C_nH_{2n+1}COO^-K^+$	25	1.92	0.29
$C_nH_{2n+1}SO_3^-Na^+$或$C_nH_{2n+1}SO_4Na$或K	25	1.51	0.30
$C_nH_{2n+1}SO_3^-Na^+$	40	1.59	0.29
$C_nH_{2n+1}SO_3^-Na^+$	55	1.15	0.26
$C_nH_{2n+1}SO_4^-Na^+$	45	1.42	0.30
$C_nH_{2n+1}SO_4^-Na^+$	60	1.35	0.28
$p-n-C_nH_{2n+1}(C_6H_4)SO_3^-Na^+$	55	1.68	0.29
$p-n-C_nH_{2n+1}(C_6H_4)SO_3^-Na^+$	70	1.33	0.27
$n-C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3^+Br^-$	25	2.01	0.32
$n-C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3^+Cl^-$ (0.1mol/L NaCl)	25	1.23	0.33
$n-C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3^+Br^-$	60	1.77	0.29
$n-C_nH_{2n+1}Pyr^+Br^-$	30	1.72	0.31
$n-C_nH_{2n+1}(OC_2H_4)_6OH$	25	1.82	0.49
$n-C_nH_{2n+1}(OC_2H_4)_8OH$	15	2.18	0.51
$n-C_nH_{2n+1}(OC_2H_4)_8OH$	25	1.89	0.50
$n-C_nH_{2n+1}(OC_2H_4)_8OH$	40	1.66	0.48
$n-C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2CHCOO^-$	23	3.17	0.49

—OH)，一般会使cmc大大地增加。在聚氧丙烯－聚氧乙烯嵌段聚合的表面活性剂中，聚氧丙烯作为亲油基的一部分，其作用相当于0.4个—CH_2—(聚氧丙烯为1～4mol)。

(3) 其他取代基的影响

在亲油基中有苯基取代时，一个苯基的影响量大约相当于3.5个—CH_2—基的影响量。含氟碳链的表面活性剂，特别是碳链上的氢全部被取代时，全氟化化合物具有很高的，而且非常特殊的表面活性。其cmc值比同碳原子数的一般表面活性剂低。相反，用三氟甲基取代碳氢化合物亲油基端部的甲基会使其cmc增加。

2. 亲水基的影响

在水溶液中，离子性表面活性剂的cmc远比非离子性的大。亲油基相同时，离子表面活性剂的cmc大约为非离子表面活性剂的100倍。两性表面活性剂cmc值约比含有相同碳原子数的非离子表面活性剂略小一点。

离子性表面活性剂中亲水基团的变化对其cmc影响不大。非离子表面活性剂中亲水基团的变化，即聚氧乙烯基的氧乙烯单元的数目变化，对cmc的影响也不很大。氧乙烯单元数目变化与cmc之间也存在经验关系：

$$\lg cmc = A' + B'n \tag{2.2}$$

式中，A'和B'均为经验常数，与温度和亲油基有关，n为氧乙烯单元数目，如$n-C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_nOH$系列(23°C)$A'=-4.4$，$B'=+0.046$，$C_6H_{19}C_6H_4(OC_2H_4)_nOH$系列(25°C)$A'=-4.3$，$B'=+0.020$。

3. 表面活性剂反离子的作用

在水溶液中，临界胶束浓度反映反离子与胶束结合的程度，反离子结合增加会引起表面活性剂cmc的减少。反离子结合程度随其可极化性和价态增加而增大，随水合离子半径增大而减小。在水溶液中，阴离子表面活性剂十二烷基硫酸酯的盐类cmc值按下列顺序下降：$Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+ > N(CH_3)_4^+ > N(C_2H_5)_4^+ > Ca^{2+}, Mg^{2+}$；由$Li^+$到$K^+$下降小，而其他离子下降较多。当反离子为伯胺$RNH_3^+$阳离子时，随着胺的链长增加，其cmc值下降。在水溶液中，十二烷基三甲基和十二烷基吡啶卤化物的cmc值按$F^- > Cl^- > Br^- > I^-$顺序下降。

(二) 电解质对cmc的影响

在水溶液中，电解质的存在对离子性表面活性剂的cmc的变化影响较两性表面活性剂大，而对两性表面活性剂的影响又较非离子表面活性剂显著。实验结果表明，离子性表面活性剂浓度与cmc的关系：

$$\log cmc = -a \log C_i + b \tag{2.3}$$

式中，a和b是特定温度下与给定离子端基有关的常数，C_i 为总的反离子浓度(单位：当量/L)，这样情况下，cmc的下降主要是由于电解质的加入，使围绕离子端基的离子氛的厚度减小，结果降低了胶束内电荷的排斥作用。对于月桂酸钠和烷环酸钠，使其cmc下降的阴离子的作用大小有下列的顺序：$PO_4^{3-} > B_4O_7^{2-} > OH^- > CO_3^{2-} = HCO_3^- > SO_4^{=} > NO_3^- > Cl^-$。

对于非离子和两性表面活性剂，电解质的浓度与cmc的关系如下：

$$\log cmc = -kc_s + 常数 \quad (c_s < 1) \tag{2.4}$$

式中，对特定的表面活性剂、电解质和温度K是常数，c_s是电解质浓度(mol/L)。对于烷基甜菜碱，随亲油基长度的增加和电解质阴离子电荷的增加，K值增大。

(三) 有机添加物的影响

小量的有机添加物可明显地影响表面活性剂水溶液的cmc值。由于一些有机物可能以副产品或不纯物留在产品内，这些物质的存在会导致牌号相同的产品性质上有很大的差异。了解这些物质对表面活性剂cmc的影响，不仅在理论上，而且在实际应用上都有重要的意义。

为了解有机物对表面活性剂的影响，必须区别对表面活性剂水溶液的cmc有明显影响的两类有机物。Ⅰ类有机物是嵌入胶束而影响cmc值；Ⅱ类有机物是促进溶剂—胶束或溶剂和表面活性剂之间的作用而改变cmc值。

1. Ⅰ类有机物

Ⅰ类有机物一般是极性有机化合物，如醇类和酰胺类。它在较Ⅱ类有机物低的浓度下就能影响cmc值，即Ⅰ类有机物在较低的体相浓度条件下就可发挥作用。

这类有机物中较短链的成员可能主要吸附在邻近水—胶束界面的胶束内部的外层；而较长链的成员主要吸附在表面活性剂分子之间核心外部。在这样情况下，添加物的吸附使胶束离子端部的相互排斥作用减弱，减少胶束化作用所需的功，从而使cmc下降。

直链化合物比支链化合物对cmc下降的影响大。随着链长的增长，cmc值下降，当添加有机物的链长接近表面活性剂链长时，cmc下降到达最大值。

在端部极性基团中含有多于一个可与水形成氢键的基团，这种化合物会使cmc降低的程度变得更大。

2. Ⅱ类有机物

Ⅱ类有机物需要较大的体相浓度才会降低cmc。它们是通过改变水的结构、介电常数，或溶解参数，改善水与表面活性剂或胶束的相互作用，从而改变cmc值。Ⅱ类有机物包括尿素、甲胺、$N-$甲基乙酰胺、胍盐类、短链醇类、水溶性酯类、二噁烷、乙二醇、果糖和木糖多元醇类等。

尿素、甲胺和胍盐类可破坏水的结构，增加亲水基的水合程度，阻止胶化作用，使表面活性剂水溶液的cmc值增加，这对聚氧乙烯化的非离子表面活性剂尤为明显。

木糖和果糖可增进水的结构，与上述情况相反，会降低表面活性剂的cmc值。

二噁烷、乙二醇、水溶性酯类和短链醇类等在高的体相浓度时可增加cmc值，因为它们可降低内聚能密度、增加单体形式表面活性剂的溶解度，因而增加cmc值。在有离子性表面活性剂的情况下，这些化合物作用的另一种解释是它们引起水溶液的介电常数下降，增加了胶束离子端头的相互排斥力，阻止胶束化作用，使cmc增加。

(四) 第二液相存在的影响

小量表面活性剂是不溶性的，也不溶于水的，它作为第二液相的存在对表面活性剂水溶液的cmc值有一些影响。极性较大的碳氢化合物会较显著降低表面活性剂水溶液的cmc值。极性更强的乙酸乙酯会稍微增加十二烷基硫酸酯钠盐的cmc值。

(五) 温度的影响

温度对表面活性剂水溶液的影响作用是复杂的。随着温度的上升，开始cmc减少，至某一最低值后，也进一步上升。这是因为温度升高，减少了亲水基的水合作用，这对胶束化作用有利。然而，温度上升引起疏水基周围结构水的破坏，又不利于胶束化作用。这两种相反因素在某一温度下的相对大小决定cmc是增加还是减少。由实验数据分析得知，离子性表面活性剂cmc—温度曲线最低值约为25°C，非离子表面活性剂约为50°C。

(六) pH的影响

对于长链烷基强酸酯盐类表面活性剂，pH值改变对其cmc影响很小。pH值改变对非离子表面活性剂的cmc没有显著的影响。

羧酸皂类表面活性剂由于在接近或在pK_a值以下，不能完全电离，所以，随着pH值的改变，阻碍胶束化作用的端基之间的静电相互作用改变，使cmc改变，cmc对pH变化是敏感的。在接近或在pK_b值以上时，阳离子烷基铵盐cmc值也会减少。当表面活性剂呈离子状态时，过量的酸或碱将起着和中性电解质相同的作用。

一些两性表面活性剂cmc对pH值敏感与取代基的pK值有关。在低pH值时，含羧基和胺基的两性表面活性剂起着阳离子表面活性剂的作用；在高pH值时，则起着阴离子表面活性剂的作用。如果阳离子是季铵盐，pH值对其cmc不影响。

第二节 分子有序组合体

一、分子有序组合体的各种结构

分子有序组合体的各种结构是指由表面活性剂分子在溶液中形成有方向性、有序排

列的缔合结构。它包括胶束(O/W型和W/O型)、微乳液、溶致液晶、单分子层、多分子层、类脂黑膜、泡囊等缔合结构。Thomas[5](1980年) 首先提出分子有序组合体的概念 (Organized Asemblles),近来,Friberg和Lindman[6]在专著《Organized Solution》中较系统地阐述了分子有序组合体的内聚能理论和应用。这些分子有序组合体的共性是体系呈稳定的、透明的和非光学活性体系。它们在化学(如反应物加溶、浓集、胶束催化等)、生命科学(如酶的模拟、药物释放、遗传密码模仿和识别等)和材料科学(如太阳能转换、超细材料的制备等)等方面,起着越来越重要的作用,受到科学家和工程师们广泛的注意。

分子有序组合体的主要组成部分是表面活性剂,这类体系中一般包含表面活性剂、油和水。表面活性剂分子的两亲性和结构的多样性构成了各类分子有序组合体(图2-2-5)。

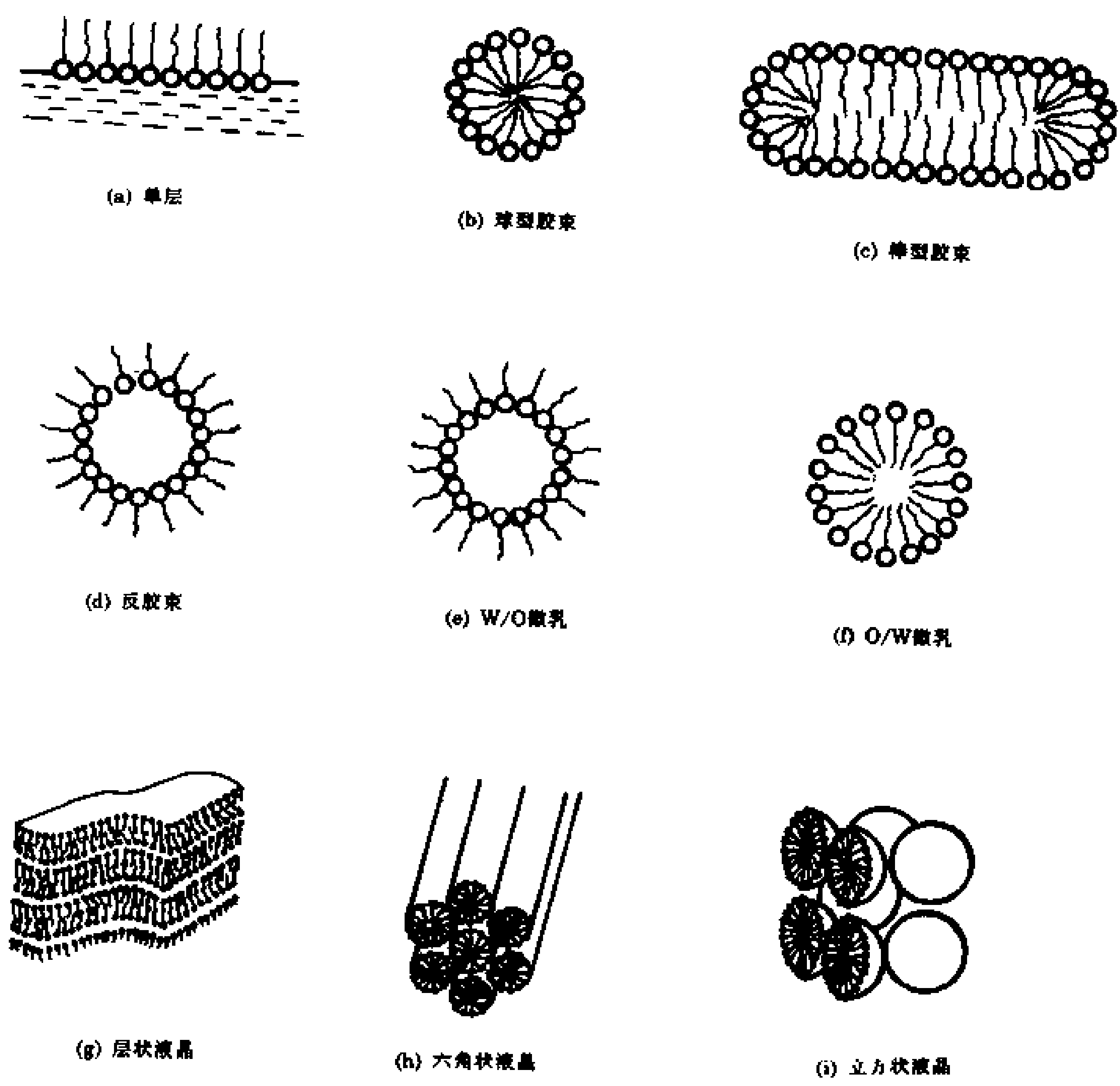


图 2-2-5 分子有序组合体的各种形式

(一) 胶束(O/W型)和反向胶束(W/O型)

表面活性剂分子处在水中,当其浓度达到临界胶束浓度cmc时,表面(或界面)达到饱和吸附,形成单分子膜。溶液内部的表面活性剂形成最小的有序组合体——胶束。在水溶液中表面活性剂缔合形成的胶束是O/W型的胶束[图2-2-5(b)和(c)],胶束可以是球型或棒状。体系的连续介质是水,水是极性介质,表面活性剂分子的亲水端向外,构成胶束的

外表面。

表面活性剂在非极性溶剂中，主要是两亲分子之间偶极—偶极以及离子对的相互作用形成W/O型胶束[图2－2－5(d)]。形成反向胶束的过程较复杂，实验证明，水的存在，至少是痕量水的存在，是表面活性剂在有机溶剂中聚集的先决条件。反向胶束是靠氢键网络进行稳定的，它具有的水心类似于酶中的极性囊，它为底物的加溶及相互作用提供了一个独特的微环境，并已长期应用于酶模拟的研究。

(二) 微乳液

微乳液(Microemulsions)是含有两种不混溶液体的透明或半透明的分散体系，其液滴直径10～100nm，一般为低粘度和各向同性的热力学稳定的体系，它可自发地形成或稍加搅拌后形成[图2－2－5(e)和(f)]。从表观的角度看，它和其他乳液不同之处是分散颗粒的大小(粒径)，乳状液(或称粗乳液，maroemulsions)，其分散质点或液滴＞400nm；细乳液(miniemulsions)，其粒径100～400nm；微乳液(microemulsions)，其粒径10～100nm；胶束(micelles)，其粒径1～10nm。它们的界线不是很分明和固定不变的。微乳液具有两个特点：(a)微乳液的形成使界面张力达到超低值，即小于10^{-3}mN/m，(b)它能同时加溶油和水，其可溶量可达60％～70％。

微乳液可分为单相微乳液和多相微乳液。从体系结构考虑，有O/W型、W/O型和双连续结构三种微乳液。

(三) 溶致液晶

液晶有两类：热致液晶和溶致液晶(Lyotropic Liquid crystals)。热致液晶的结构是由体系的温度决定的；溶致液晶的结构是由表面活性剂分子和溶剂之间相互作用决定的。溶致液晶是表面活性剂在溶液中到达一定程度后所形成的，其特征是长程有序，而短程无序。通过小角度X射线衍射和光双折射技术可以识别它们的结构。常见的有三种形态：层状液晶[图2－2－5(g)]、六角状液晶[图2－2－5(h)]、立方状液晶[图2－2－5(i)]。溶致液晶是透明的粘稠性液体，前两者为各向异性，后者为各向同性。

常见的香波具有液晶的结构。液晶的形成直接或间接地影响乳液的稳定性和流变性，这些是化妆品配方中经常遇到的问题。

(四) 类脂黑膜

类脂黑膜(Black Lipid Membrance，简写BLM)实质上是一种很薄的双层脂质膜。BLM的制备是把类脂的有机溶液分布到含有水相的针孔上，开始形成的类脂膜相当厚，然后渐渐变薄，最终变成黑色的类脂膜(图2－2－6)。BLM在生命科学研究中作用很大，为定量研究渗透率、模仿通过生物膜的载体调节底物输送提供了科学的模型。

(五) 泡囊

泡囊(Vesicles)又称脂质体，它是由脂质双分子层形成的脂质膜所构成的单层、几层或多层的球形超细的微囊。有关泡囊的分类、结构和性质可参看第二篇第十一章第三节《脂质体》有关部分。

(六) 单分子层和多层集合体

表面活性剂分子优先吸附在两相的界面上(L/L、L/G、G/L、G/S界面)，形成单分子层[图2－2－5(a)]。多层集合体是把净极的金属片浸入单分子层的液体后再拉出，这样连续

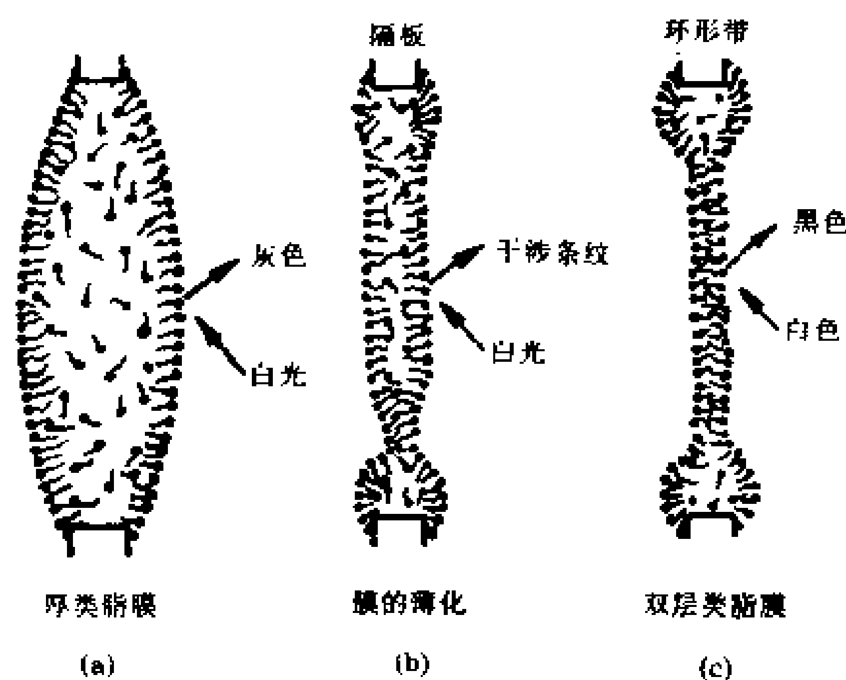


图 2-2-6 BLM形成过程

多次，就形成了三种形式的多层集合体(图2-2-7)。

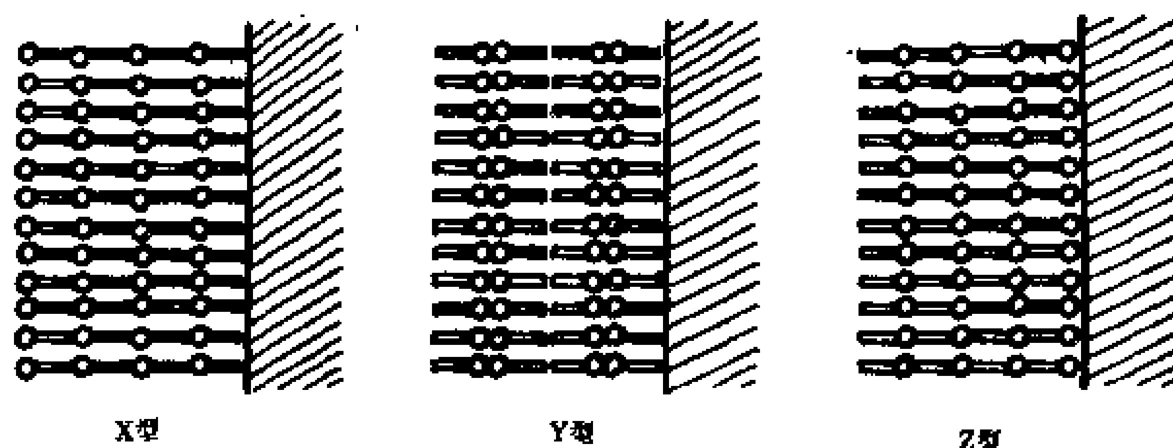


图 2-2-7 多分子层集合体三种形式

X型：板—尾—头—尾—头　Y型：板—尾—头—头—尾　Z型：板—头—尾—头—尾

二、表面活性剂溶液中分子之间的相互作用

表面活性剂、油、水体系中形成有序排列的缔合结构主要靠体系内存在的分子之间的相互作用力。分子间的作用力是一种较弱的相互作用，其结合能约为几至几十kJ/mol。分子间的作用力包括如下介绍的几种。

(一) 范德华力

范德华力包括三种类型的分子间作用力。这三种作用力都是吸引力，尽管作用的机理不同，但它们都是与分子间距离r的6次方成反比。

1. 极性分子间的作用力

具有永久偶极的偶极子μ_i^0和μ_j^0之间的静电作用，分子发生转动(即取向)，然后相互吸引，其作用能μ_{ij}^K表达式如下：

$$\mu_{ij}^K = -\frac{2}{3}\cdot\frac{\mu_i^{02}\mu_j^{02}}{r^6 kT} \tag{2.5}$$

式中，μ_i^0和μ_j^0为偶极矩，k是Boltzman常数。这种力也称Keesom力或取向力，它属于短程的

作用力，并随温度升高而降低，电场存在对它也有影响。

2. 永久偶极和诱导偶极之间的作用力

非极性分子由于受到偶极子电场的影响下，产生诱导偶极，它们之间产生吸引力。Debye提出这种作用的平均势能μ_{ij}^{D}的表达式。

$$\mu_{ij}^{D}=-\frac{\alpha_i\ \mu_j^{0_2}}{r^6} \tag{2.6}$$

式中，μ_j^0为i分子的偶极矩，α_i 是i分子的极化率。这种力是短程作用，而与温度无关。

3. 非极性分子的作用力

这种力又称色散力或London力。任何一个分子，由于电子的运动，电子云密度分布瞬时变化，可以产生"瞬时偶极"，这种"瞬时偶极"的相互作用力称为色散力。对于球型对称的分子，London提出其作用能μ_{ij}^{L}的表达式:

$$\mu_{ij}^{L}=-\frac{2\alpha_i\ \alpha_j}{2r^6}\cdot\frac{I_i\ I_j}{I_i\ +I_j} \tag{2.7}$$

式中，I_i 和I_j 为电离能。它是吸引力，也是短程作用，与温度无关。

范德华力具有一些特点: 它永远存在于分子或原子之间;它是一种吸力，其作用能为几到几十个kJ/mol，该力的作用范围约几个pm，没有方向性和饱和性。

(二) 氢键

分子中含有电负性较大的元素X和Y(X和Y可以为同一元素)，如F、O和N等，在适当的条件下，就形成氢键X—H……Y，结果使分子间产生缔合。在水分子中O—H……O氢键的键能为18.8KJ/mol。氢键的特点是具有方向性和饱和性。

(三) 疏水相互作用

与水不相混溶的化合物(如烃类)具有疏水性，意味着烃类和水之间存在排斥力。表面活性剂溶于水时，由于熵增加的需要，使表面活性剂在水界面上取向，而疏水部分尽可能远离水相。疏水相互作用也可看作是其自由能下降的需要，迫使胶束形成。

(四) 离子之间的静电作用

两个带有e_i 和e_j 荷电质点，在介电介质中相距为r，其相互作用势:

$$U_{ij}^{E}=\frac{e_i\ e_j}{\varepsilon r} \tag{2.8}$$

式中，ε为介质的介电常数。这种作用是长距离的。

(五) 排斥力

当分子之间的距离非常近时，由于分子的电子云的交叠，使分子之间斥力远超过吸引力，其排斥势能u的表达式:

$$u\approx\frac{\Omega}{r^n} \tag{2.9}$$

式中，Ω为一个正的经验常数，n为正数。

若$n=12$，这个斥力和吸引力作用的总电势能为

$$u_{total}=4\xi\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \tag{2.10}$$

式中，$-\xi$为最低电势能，σ为两质点之间的距离，此时$u_{total}=0$。若质点为硬球，对于$r<\sigma$，则$u\to\infty$；对于$r>\sigma$，$u\to 0$。

(六) 长距离的范德华力

一般说来，原子间的力是短程的，但是穿过界面和界面之间(如水/油界面)的力在某些方面的作用可以是长程的。目前认为长程作用力是与双电层体系的相互作用和色散力相互作用有关。

三、分子有序组合体的内聚能理论

内聚能(cohesive energies)是描述表面活性剂、油、水所构成的体系中，各种分子之间相互作用强弱的参数。Winsor(1948年)提出内聚能理论，并用内聚能比值，即$R=A_{CO}/A_{CW}$(即R－Rate值)作为讨论分子有序组合体的基本参数。式中A_{CO}表示表面活性剂分子与油分子之间的亲合力大小，体现了两者的互溶性；A_{CW}表示表面活性剂分子与水分子之间的亲合力，体现了两者的互溶性。R值表示表面活性剂(或加上助表面活性剂)在水油界面之间形成界面膜，在某些条件下，是向油侧弯曲，还是向水侧弯曲。从弯曲的趋势，可预测各种结构的分子有序组合的形成、转换和稳定性。

Becr bower和Bourrel[7]分别提出了更加完整的内聚能比值公式：

$$R=\frac{A_{CO}-A_{OO}-A_{LL}}{A_{CW}-A_{WW}-A_{HH}} \tag{2.11}$$

式中各项的物理意义在图2－2－8中表示。

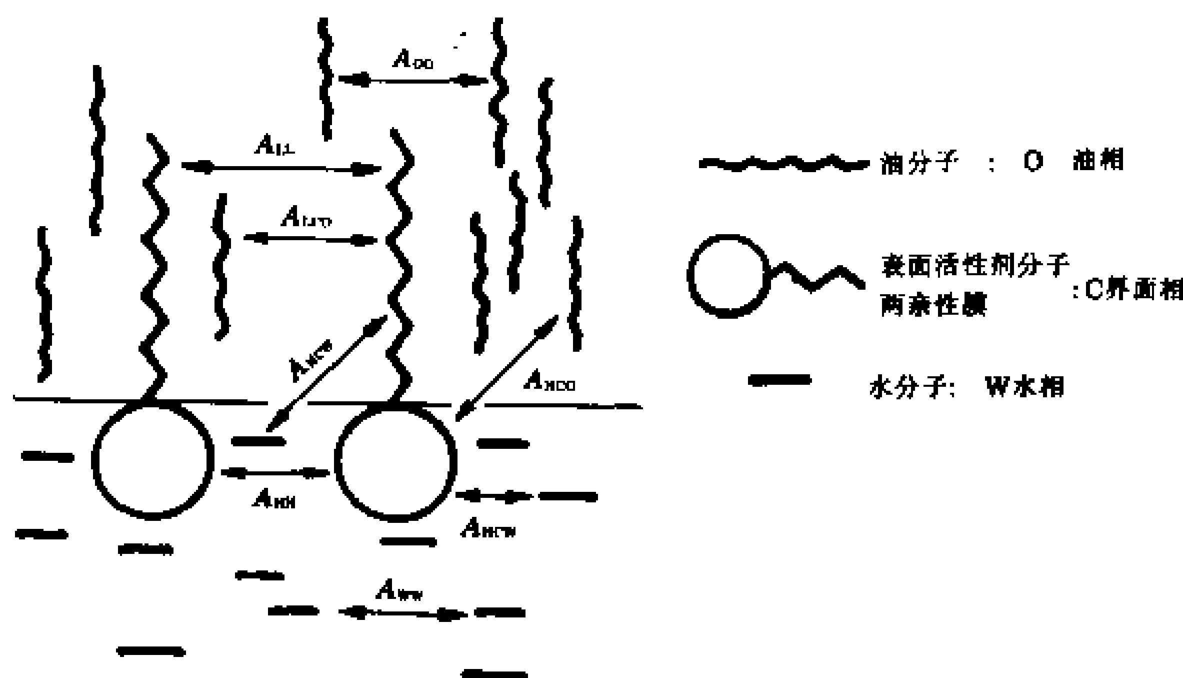


图 2－2 8 在W/O界面上表面活性剂膜中的相互作用能

(一) 各项内聚能的作用

1. A_{OO}内聚能

在图2－2－8中，A_{OO}表示在各向异性的界面层(C)内油分子之间单位面积的内聚能

$$A_{OO}=\frac{1}{2}(\Gamma_O-1)\Gamma_O\varepsilon_O a_{OO}^{\cdot} \tag{2.12}$$

式中，Γ_O为C层上单位面积油分子的数目，ε_O为相互作用的油分子对的分数，$a_{OO}^{\cdot}$相互作用

的油分子对平均内聚能。Γ_O的数值较大，可认为$(\Gamma_O-1)\approx\Gamma_O$。对于同系列烷烃:

$$A_{OO}=\frac{1}{2}\varepsilon_O\Gamma_O{}^2a_{OO}^{\cdot}=a(\mathrm{ACN})^2 \tag{2.13}$$

式中，ACN为烷烃的碳原子数，对同系列烷烃a为常数。

2. A_{LL}内聚能

界面相层中单位面积内表面活性剂分子的疏水基之间的内聚能，由于疏水基多为非极性的碳氢链，故A_{LL}可表示为:

$$A_{LL}=\frac{1}{2}\varepsilon_S\Gamma_S{}^2a_{LL}^{\cdot}=b(n)^2 \tag{2.14}$$

式中，Γ_S为界面层中单位面积内表面活性剂分子的数目，$a_{LL}^{\cdot}$为两个表面活性剂分子疏水基相互作用内聚能，ε_S为界面层范围内相互作用的表面活性剂分子的分数，n为表面活性剂疏水键的碳原子数，对于同系列烷烃b为常数。

3. A_{CO}内聚能

A_{CO}是表面活性剂分子与油分子相互作用的内聚能，包括其亲水部分(A_{HCO})和疏水部分与油分子相互作用的内聚能(A_{LOO})，即$A_{CO}=A_{HCO}+A_{LCO}$。A_{HCO}很小，可忽略不计，$A_{CO}\approx A_{LCO}$。

界面层内表面活性剂分子的疏水部分与油分子之间的相互作用可表示为:

$$A_{LCO}=\varepsilon_{SO}\Gamma_S\Gamma_O a_{CO}^{\cdot}=C_n(\mathrm{ACN}) \tag{2.15}$$

式中，ε_{SO}为相互作用的油与表面活性剂分子对的分数，C为常数，$a_{CO}^{\cdot}=\sqrt{a_{OO}^{\cdot}\cdot a_{LL}^{\cdot}}$为几何平均值。

4. A_{WW}内聚能

A_{WW}为界面层(C)单位面积内水分子之间的内聚能

$$A_{WW}=\frac{1}{2}\Gamma_W{}^2\cdot\varepsilon_W\cdot a_{WW}^{\cdot} \tag{2.16}$$

式中，Γ_W为单位界面层内水的分子数，$a_{WW}^{\cdot}$相互作用两个水分子对之间平均内聚能，ε_W为界面层中相互发生作用的水分子对的分数。

5. A_{HH}内聚能

A_{HH}为界面层(C)单位面积内表面活性剂亲水部分(极性部分)之间的内聚能。对于离子型表面活性剂，A_{HH}为电性排斥的作用能:

$$A_{HH}=\frac{1}{2}\Gamma_{S'}^2\cdot\varepsilon_{S'}a_{HH}^{\cdot} \tag{2.17}$$

式中，$\Gamma_{S'}$为界面层(C)单位面积内已电离的表面活性剂的分子数，$\varepsilon_{S'}$为相互作用的表面活性剂离子对的分数，$a_{HH}^{\cdot}$为两个离子之间的静电排斥能。

6. A_{CW}内聚能

A_{CW}为表面活性剂分子与水分子相互作用的内聚能，包括其亲水部分(A_{HCW})和疏水部分与水分子相互作用的内聚能(A_{LCW})，即$A_{CW}=A_{HCW}+A_{LCW}$。A_{LCW}很小，可忽略不计，$A_{CW}\approx A_{HCW}$。

$$A_{HCW}=\frac{1}{2}\Gamma_S\cdot\Gamma_W\cdot\varepsilon_{SW}\cdot a^{*}_{SW} \qquad (2.18)$$

式中，Γ_S 和Γ_W分别为界面层单位面积内表面活性剂分子数和水的分子数，ε_{SW}为单位面积中相互作用的表面活性剂分子和水分子对的分数，a^{*}_{SW}为表面活性剂分子与水分子之间的平均作用能。

(二) *R* 比值与体系结构的关系

内聚能A_{CO}有助于表面活性剂与油相的互溶，而同为R比值(2.11)式的分子部分的A_{OO}和A_{LL}则不利于表面活性剂分子与油相的互溶。经R比值(2.11)式中分母部分，A_{CW}有助于表面活性剂与水的互溶，A_{WW}和A_{HH}则不利于表面活性剂与水的互溶。R比值的大小取决于上述各项内聚能的综合作用。

$R=1$，表明C层与油相及水相之间互溶度同时达到最大值，表面活性剂与两相间的亲合力相平衡，C层既不优先向油相弯曲，也不优先向水相弯曲，而是以平板形式，即层状结构为最佳存在状态，并且无法限制C层的扩展(图2－2－9G相)。另一方面，R比值随溶液浓度的涨落而产生逐点变化，这会导致界面层某些局部范围$R<1$，另外一些局部范围$R>1$，但平均值$R=1$，此时体系中局部范围C层向水相弯曲，局部范围C层向油相弯曲，体系具有双连续变动的结构(图2－2－10Ⅲ型体系)，因此$R=1$时，体系结构可为各向异性的层状液晶(G相)，也可为具有双连续变动结构的各向同性的Ⅲ型体系。

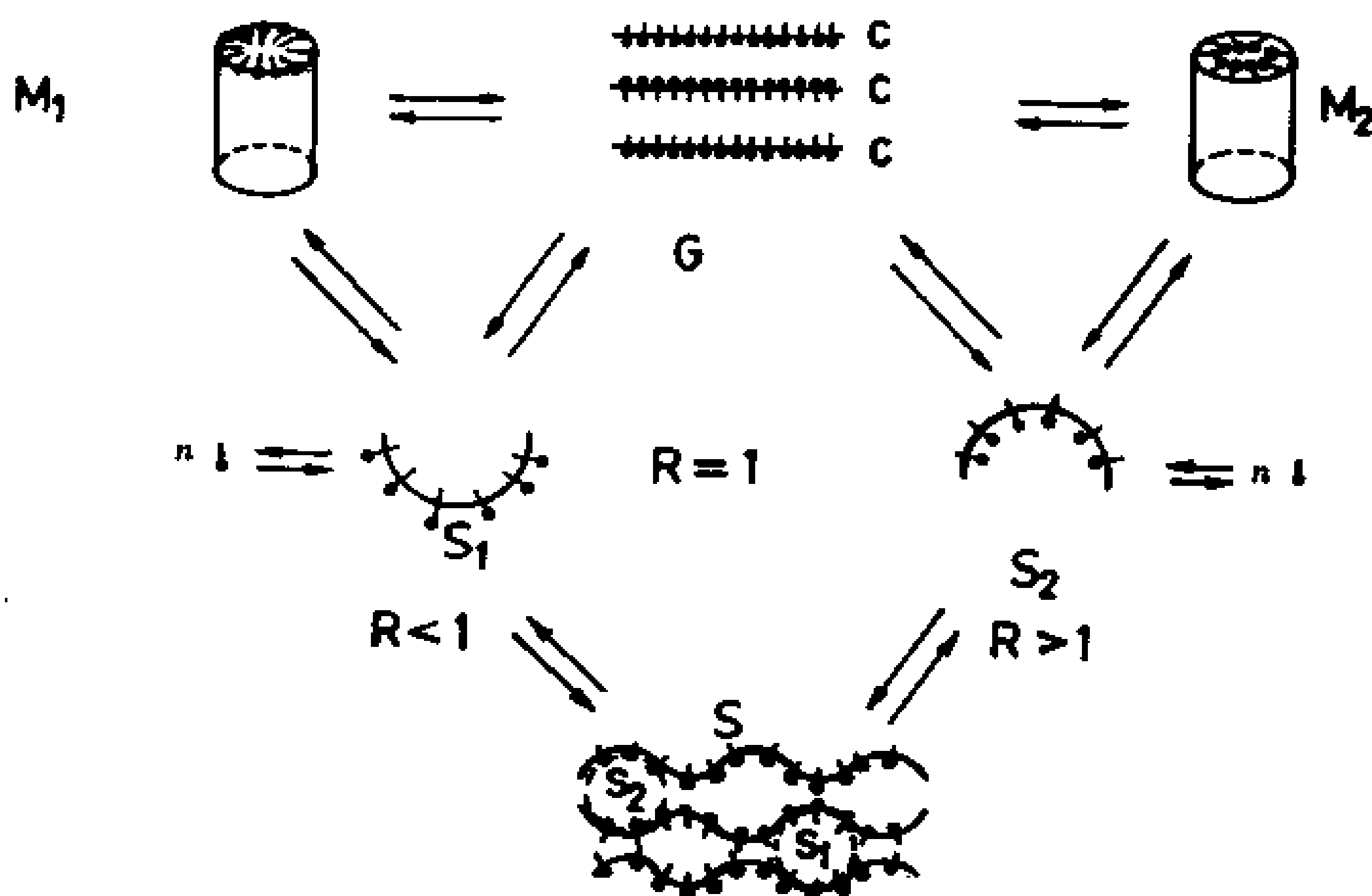


图 2－2－9 胶束、微乳液、溶致液晶的各种结构之间的转变[8]

$R<1$，表明界面层(C)对水相的亲合力大，互溶度较大，C层更趋向于水相凸出，体系呈O/W的结构(图2－2－9，S_1相)。当$R<<1$，层C与水相接触的界面面积趋向最大，而与油相相接触的界面面积趋向最小，表面活性剂在水相中呈分子状态分散，形成真溶液。

$R>1$，与上述情况相反，C层优先向油凸出，形成W/O结构(图2－2－9，S_2相)。$R>>1$，与油相接触面最大，而与水相接触面最小，表面活性剂在油相呈分子状态分散。

由图2－2－9可见，O/W结构($R<1$)与W/O结构($R>1$)之间的相转变可通过双连续变动结构体系($R\approx1$)进行($S_1\rightarrow S\rightarrow S_2$转变)，也可通过层状晶液结构($R=1$)进行($S_1\rightarrow G\rightarrow S_2$)。显然，讨论微乳液的结构与稳定性离不开界面的内在弯曲趋势，而内聚能理论给出了界面弯曲趋势的度量。

Winsor曾将微乳液分成三种类型，Ⅰ型是O/W型胶束溶液与过剩油相共存的体系［图2－2－10(a)］，Ⅱ型是W/O型胶束与过剩水相共存的体系［图2－2－10(c)］，Ⅲ型是双连续变动相与过剩水相的油相共存的体系［图2－2－10(b)］。Laughlin总结这类相变过程常见的亚稳相的基本结构和命名(表2－2－4和图2－2－10)。

分子有序组合体的内聚能理论已开始应用到表面活性剂化学的各个方面，如加溶作用，预示促进相变的方法，阐明无机电解质和溶液pH值对相变的影响和微乳液的稳定等。详细讨论可参看有关的专著。

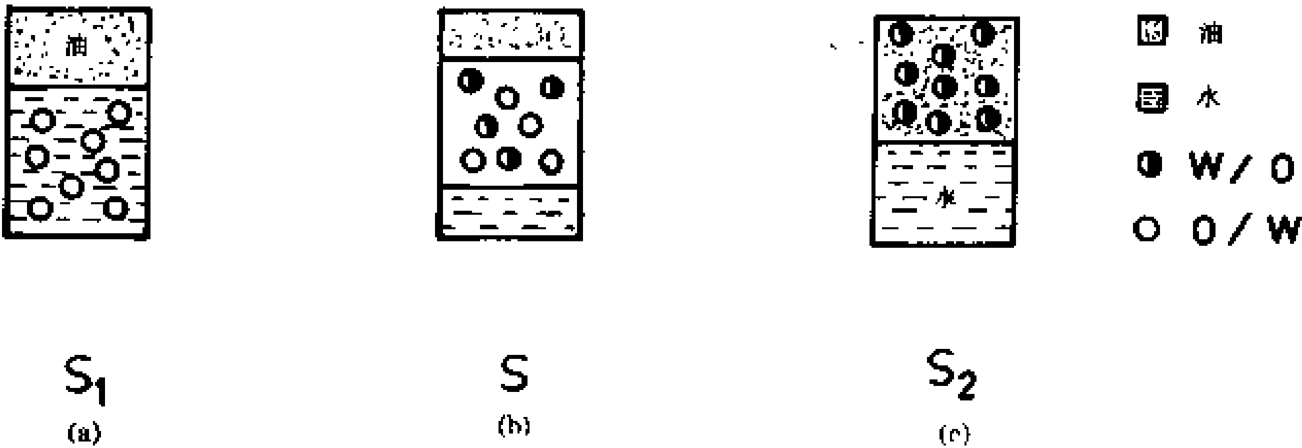


图 2－2－10　Winsor型微乳液示意图

表 2-2-4　常见的亚稳相的名称和基本结构

	基本结构	名称
1. 胶束溶液(光学各向同性)	近似球型，内容被加溶物溶胀的胶束	S_1
2. 中间相，正向胶束(各向异性)	有不定长度、呈六方排列的、相互平行的棒状结构，棒是由一些近似经向排列的表面活性剂分子所组成，其亲水基与周围水连续相接触	M_1
3. 匀整相(各向异性)	亲水基在界面上、水层在界面之间，表面活性剂分子内聚的双层	G
4. 中间相(反向胶束)(各向异性)	有不定长度、呈六方排列的、相互平行的棒状结构，亲油基向外取向，与周围油连续相接触	M_2
5. 反向胶束溶液(光学各向同性)	内容被加溶的水，近似球型的反向胶束	S_2

参考文献

〔1〕 Preston, W. C., J. Phys. Colloid Chem. 52 : 84 (1948)
〔2〕 Mitchell, D. J. and Ninham, B. W., J. Chem, Soc., Faraday Trans. 2, 77, 601(1981)
〔3〕 Myers, D.: Surfactant Science and Technology, VCH Publishers, Inc., 1988
〔4〕 Rosen, M. J. : Surfactants and Interfacial Phenomena, 2nd ed. New York, John Wily & Sons, Inc., 1989 pp. 108～169

〔5〕 Thomas, J. K., Chemical Reviews, 80(4), 283(1980)
〔6〕 Friberg, S. E. and Lindman, B. eds: Organized Solutions, Surfactant in Science and Technology, Marcel Dekker, New York, 1992
〔7〕 Bourrel, M. and Chambu, C., Soc, Pet, Eng. J., 23：327(1983)
〔8〕 Bourrel, M. and Schechter. R. S.: Microemulsions and Related Systems, Marcel Dekker, New York, 1988, pp.1～30

第三章 加溶作用和微乳液

与胶束形成直接有关的表面活性剂的一个重要的性质是具有加溶作用。利用表面活性剂的加溶作用增加一些不溶或难溶于水的有机物在水中的溶解度已广泛地应用于各个工业领域中，例如在洗涤过程中，利用加溶作用除去油性污物；为提高原油开采率，利用加溶作用产生超低表面张力，使粘附在岩层砂石上的油形成胶束溶液。此外，在有机反应的催化、乳液聚合、制备和分析过程中物质的分离、药物的输运和吸收等方面都有广泛的应用。

在化妆品和盥洗用品方面，大多数配方都含有水。在几千种原料中部分原料可溶于水，大部分原料是难溶或不溶于水，需要利用加溶作用使之混合成透明或半透明的产品，例如利用加溶作用将香精和精油制成花露水、古龙香水和化妆水，配制凝胶状(即啫喱型)透明的整发、护发、洁肤、护肤和沐浴制品。

第一节 加溶作用及其作用机理

一、加 溶 作 用

表面活性剂在水溶液中形成胶束后，能使不溶或微溶于水的有机物的溶解度显著地增加，形成热力学稳定的、各向同性的均匀的溶液，这种作用称为加溶作用。具有较显著加溶作用的表面活性剂称为加溶剂或增溶剂(solubilizer)，被加溶的有机物称为(被)加溶物(solubilizate)。这些概念可扩展到非水溶液体系。

加溶作用与一般乳化作用不同，乳化作用产生的乳液在热力学上是不稳定的、多相的体系，某些情况下为各向异性的，其颗粒或液滴的粒径100～400nm。加溶作用一般可自发地进行，表面活性剂的胶束与加溶物之间存在着可逆的相互作用，加溶后产生的溶液一般为透明或半透明的溶液，其颗粒或液滴的粒径10～100nm。

加溶作用与水溶助长作用(hydrotropy)不同，水溶助长作用是利用水溶助长剂(如丁酸钠、水杨酸钠等相对分子质量较小的羧酸钠和芳香基磺酸盐、低碳醇、尿素以及乙酰胺等)与加溶物之间形成加合物，大大地改变加溶物对溶剂的亲合作用，使溶解度发生变化。水溶助长剂一般加入量较大，而在加溶作用中，表面活性剂用量相当少，溶剂性质也无明显的变化。

二、加溶作用的机理[1,2]

加溶作用是与胶束形成有直接关系的现象，因此，弄清楚加溶物在胶束中的位置和状态［即加溶物的加溶位置(loci of solubilization)］，是揭示加溶作用机理的关键所在。

大量有关加溶作用的X射线衍射、紫外光谱及核磁共振谱的研究结果表明，由于加溶

物的分子结构和胶束类型不同，加溶物在胶束中的状态和位置也不同，但对某一体系是基本上不变的，通常有如下四种方式：

1. 非极性分子在胶束内心的加溶作用

加溶物进入胶束内部，即有如加溶物溶于胶束内部碳氢链“溶剂”之中［图2－3－1(a)］。饱和烷烃(如正庚烷)、脂环烃(如环己烷)、芳香烃(如苯、乙苯和烷基苯等)等非极性分子或不易极化的分子在水溶液中的加溶作用属于这一类型。实验证实，这类加溶作用随着加溶量的增加，胶束变大。

2. “栅栏”插入式加溶作用

表面活性剂的极性亲水基和构成胶束内心的外壳的疏水基的头几个碳原子(靠近亲水基)之间区域称为胶束的“栅栏”。这部分区域是胶束极性部分，它如“栅栏”般阻止极性分子完全渗透入胶束的核心内。较长链的极性分子，如长链的脂肪酸和脂肪醇、胺和极性染料等，在水溶液中被加溶时，其非极性碳氢链插入胶束内部，而极性头则混合于表面活性剂极性基之间，通过氢键或偶极子相互作用。加溶物渗透入“栅栏”的深度［图2－3－1(b)］取决于分子中极性结构与非极性结构的比例，链长越长和极性较低的化合物比短链和极性高的化合物渗透得更深。

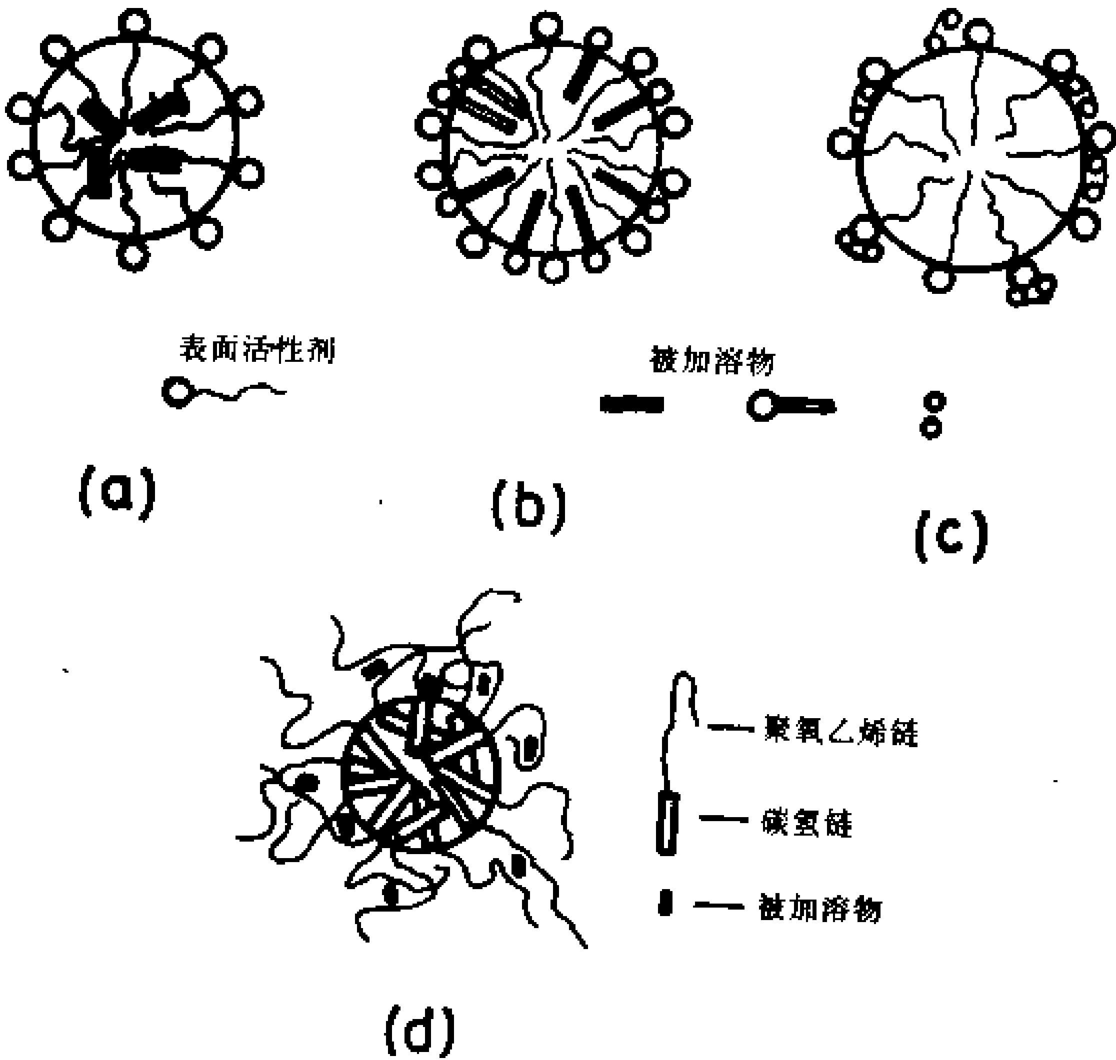


图 2－3－1 几种加溶作用的方式

3. 胶束表面吸附加溶作用

某些在水介质中较小的极性分子，如苯二甲酸二甲酯(不溶于水；也不溶于非极性烃类)和一些染料，加溶时吸着于胶束表面区域或分子“栅栏”的靠近胶束表面的区域［图2－3－1(c)］，这种方式的加溶作用的加溶量在cmc以上，几乎呈一定值。

4. 在聚氧乙烯链间的增溶作用

含有聚氧乙烯链的非离子表面活性剂，其胶束体积的大部分是在“栅栏”区域，由于POE链及其附带的溶剂分子较庞大，亲水链呈卷曲状，由胶束的核心向溶液伸展，核心部位附近的“栅栏”区整个空间挤满POE链，链间的一些小空隙供水合离子或暂时停留的分子使用。一些加溶物分子可包藏于胶束外层聚氧乙烯的亲水链中。苯和苯酚在非离子表面活性剂水溶液中的加溶作用属于这种方式[图2－3－1(d)]。

上述四种加溶作用的机理中，这四种形式的加溶量，一般按d＞b＞a＞c的顺序减少。

加溶体系是动态的体系，某一分子的位置也是随时变化的。曾测定各类加溶物在胶束内平均停留时间为10^{6}～10^{10}s。实际情况要比上述的复杂。

三、影响加溶作用的因素[2,3]

(一) 表面活性剂的结构

1. 疏水基链长的影响

烃类和长链极性有机物，主要被加溶于胶束内部或“栅栏”层的深部，随着胶束增大或其聚集数的增加，其加溶量也增大。在表面活性剂同系物中，形成胶束的大小随碳原子数的增加而增加，于是加溶作用也随之增强。

聚氧乙烯型非离子表面活性剂的水溶液对脂肪烃的加溶作用，在给定温度下随碳氢链的增长和聚氧乙烯链减小而增加。另一方面，对于象乙苯这类加溶物，可加溶于聚氧乙烯链和胶束的内心，其加溶作用随同系物(如$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_x OH$，$x=6$～8)POE链长的增加而增大。

2. 相反离子的影响

二价金属的烷基硫酸盐对苯的加溶作用比相应的钠盐有较大的加溶能力。十六烷基吡啶盐类对偶氮苯的加溶作用的顺序是：氯化物＞乙酸盐＞硫酸盐。月桂酸钠对染料Orange OT的加溶作用较月桂酸钾大。

3. 疏水基结构和不饱和性的影响

疏水基带支链的表面活性剂，其加溶作用较直链者小。这是因为几何因素和堆积容量的限制，加溶物分子较难穿入的缘故。

疏水基有不饱和结构(即含双键)时，其加溶作用下降，例如在50℃下油酸钾对二甲胺基偶氮苯的加溶作用低于硬脂酸钾。对环烷的加溶作用也有相似的倾向，但对芳香族或极性化合物，油酸钾的加溶作用比硬脂酸钾强。

第二个离子性取代基团的引入，可改变表面活性剂对极性和非极性分子的加溶作用。比较马来酸单酯$RCOCCH=CHCOO^{-}Na^{+}$和磺基琥珀酸单酯$RCOCCH_2-CH(SO_3^{-}Na^{+})COO^{-}Na^{+}$的加溶作用时，会发现：引入磺酸基后，表面活性剂对烃类(如正辛烷)的加溶作用减少，而对极性物(如正辛醇)的加溶作用增加。这是由于引入磺酸基后，表面活性剂分子亲水基的截面积增大，使聚集数减少，胶束体积变小，胶束内部容纳的烃类减少，于是对烃类的加溶能力下降。另一方面，磺酸基的引入，使亲水端的极性加大，胶束“栅栏”的分子间电斥力增加，以致表面活性剂分子之间的空间扩大，有利于极性物分子的插入，增大加溶量。

4. 不同类型表面活性剂的加溶作用

对于疏水基有相同链长的各类表面活性剂，加溶物为烃类或加溶于胶束内心的极性化合物时，各类表面活性剂的加溶作用有如下的减少顺序：非离子表面活性剂＞阳离子表面活性剂＞阴离子表面活性剂。

(二) 加溶物分子结构和性质的影响

对于某一表面活性剂的加溶体系，加溶物的分子大小、形状、极性、支链化、组成原子的电负性对加溶作用都有较大的影响。

1. 摩尔体积的影响

碳氢化合物的最大加溶量与其摩尔体积近似地成反比。直链烃同系物和苯、甲苯、乙苯、萘、菲、蒽类芳香族系列在月桂酸钠水溶液中的加溶作用符合这个规律。也就是说，脂肪烃与烷基芳烃加溶的程度随加溶物链长的增加而减小，随其不饱和度及环化程度的增加而增加；对于多环芳烃，加溶程度随分子大小的增加而下降。有分支的化合物与直链化合物的加溶程度一般相差不大。

2. 极性的影响

若烷烃的一个氢原子被极性基团(如—OH或—NH_2等)所取代，其极性增加，则被表面活性剂所加溶的程度会大大地增加，例如正庚烷的一个氢原子被一个OH基取代而成正庚醇后，在十四酸钾水溶液中的加溶量就增加很多。一般而论，加溶物的极性越小，碳氢链越长，则加溶程度越低。

(三) 电解质的影响

少量中性的电解质加到离子表面活性剂水溶液中，可增加烃类等非极性有机物的加溶程度(加溶于胶束内心部分)，但却减少极性有机物的加溶程度(加溶于“栅栏”的外层)。中性电解质的加入，使离子表面活性剂的cmc大为降低，并且使胶束聚集数增加，胶束变大，其结果是增加了碳氢化合物的加溶。但另一方面，中性盐的加入，使胶束“栅栏”分子间的电斥力减弱，于是“栅栏”排列得更加紧密，从而减少了极性化合物加溶的可能位置，使极性化合物加溶程度下降。

中性电解质加至含聚氧乙烯非离子表面活性剂水溶液时，会增大烃类的加溶程度，这是由于中性电解质的加入使胶束的聚集数增加。加溶程度按下列顺序下降：$K^+ > Na^+ > Li^+$，$Ca^{2+} > Al^{3+}$，$SO_4^= > Cl^{-1}$。电解质加入对极性有机物在这类表面活性剂中的影响不大。

(四) 有机添加剂的影响

1. 单体有机添加剂的影响

被加溶的非极性有机物(如烃类)在表面活性剂的胶束内存在，引起胶束溶胀增大，有可能使更多的极性有机物插入“栅栏”层，其结果增加极性有机物的加溶程度。另一方面，这样的极性有机物(如长链的醇类、胺类和硫醇)进入胶束的“栅栏”层被加溶后，同样也会使烃类加溶程度增加。极性有机物的碳氢链越长和极性越低(即形成氢键的能力越弱)，使烃类的加溶程度增加得越多，例如加溶能力的顺序：$RSH > RNH_2 > ROH$。

然而，将长链的脂肪醇加于十二烷基硫酸钠水溶液后，会使油酸加溶程度降低。随着脂肪醇浓度和链长的增加，其加溶程度降低。这可能是油酸和脂肪醇之间在争取胶束“栅

栏"层的位置的结果。

2. 高分子有机添加剂的影响

合成聚合物、蛋白质、淀粉和纤维素衍生物等高分子化合物可与表面活性剂反应，生成络合物，并吸附在高分子化合物的表面，它们之间主要存在静电和疏水性的相互作用。当在络合物中表面活性剂的浓度足够高时，这种聚合物-表面活性剂络合物表现出比表面活性剂单独存在时更高的活性，在低于表面活性剂cmc时就显示出加溶作用。合适结构的高分子化合物加于表面活性剂溶液中能增加表面活性剂的加溶能力。$C_{10\sim16}$烷基硫酸钠在低于cmc浓度时，与血清白蛋白形成络合物，使油溶性的偶氮染料和异辛烷溶解。随着表面活性剂浓度和每摩尔蛋白质吸附表面活性剂的分子数以及蛋白质的浓度的增加，每摩尔表面活性剂溶解的染料摩尔数也增加。

聚氧乙烯乙二醇加于十二烷基硫酸钠和p-辛基苯磺酸钠，会增加它们对偶氮染料Yellow OB的加溶作用。随着乙二醇的聚合度增加，染料的加溶程度也增加。

一般说来，聚合物疏水性越强，在水溶液中对表面活性剂的吸附作用越大；高聚物上的亲水基能与水相互作用，并减弱表面活性剂与聚合物的相互作用。阴离子表面活性剂在一些非离子聚合物上的吸附作用有如下的近似顺序：聚乙烯吡咯烷酮～聚丙二醇＞聚乙烯乙酸酯＞甲基纤维素＞聚乙二醇＞聚乙烯醇。对于长链胺的氯化物，除聚丙二醇吸附作用较聚乙烯吡咯烷酮大外，其吸附作用大小的顺序与上述的相似。

(五) 温度的影响

温度对加溶作用的影响，因表面活性剂及加溶物的不同而异。

对于离于表面活性剂，增加温度一般会引起极性和非极性加溶物的加溶程度增加，其原因可能是热运动使胶束中能发生加溶作用的可利用的空间加大。

对子有聚氧乙烯基的非离子表面活性剂，温度增加对加溶作用的影响与加溶物的性质有关。随着温度升高，加溶于胶束内心的非极性有机物(如脂肪烃和烷基卤化物)的溶解度增大。特别是当温度升至接近表面活性剂的浊点时，溶解度剧增。对于极性加溶物来说，情况完全不同，其加溶位置是在胶束"栅栏"的界面区域，到达浊点以前，加溶量往往随温度上升面出现一个最大值。这是因为温度上升的开始阶段，胶束内表而活性剂分子的热运动增加，使加溶作用有小或中等程度的升高；继续提高温度，加剧聚氧乙烯基的脱水作用，使聚氧乙烯链卷曲得更紧，减少了"栅栏"层可利用的空间，于是极性有机物的加溶程度降低。对较短链的极性化合物，在接近浊点时，加溶量降低得更为显著。

四、水溶助长作用[2]

当表面活性剂分子之间的链-链和头部-头存在着强的相互作用时，会形成不溶的结晶或液晶。因为在硬的液晶结构中供加溶作用可利用的空间较有弹性胶束为小，故液晶形成一开始，一般会限制溶液的加溶作用。如果添加某些非表面活性剂的添加剂能减少形成结晶的倾向，这类有机物称为水溶助长剂(hydrotrores)，水溶助长剂能使有机物在水中溶解度增加，这称为水溶助长作用(hydrotropy)。

水溶助长剂的结构与表面活性剂有些相似，在分子内它们都含有亲水基和疏水基，但与表面活性剂不同，水溶助长剂的疏水基一般是短链、环状或带支链的。典型的水溶助长

剂包括苯磺酸钠、甲苯磺酸钠、二甲苯磺酸钠、异丙基苯和p－异丙基苯磺酸钠、1－羟基－2－环烷酸盐、2－羟基－1－萘磺酸盐和2－乙基己基硫酸钠等。

水溶助长剂的作用是阻止表面活性剂液晶相的生成。由于它的结构与表面活性剂相似，故水溶助长剂能与表面活性剂形成混合的胶束结构。然而，由于它们的亲水头部大，疏水基小(其$V_H/L_C a_o$之比$\ll 1$)，倾向形成球型胶束，而不倾向形成层型或液晶结构，因面，阻止液晶的形成。它能消除或阻止液晶相生成，从而增加了表面活性剂在水相中的溶解度及其胶束溶液对有机物的溶解能力。

第二节　微　乳　液[4~7]

一、微乳液体系

微乳液(microemulsions)是指粒径10～100nm的两种不混溶液的透明的分散体系，一般只需简单的搅拌混合即可制得微乳液。微乳液形成与胶束加溶作用有关，有些研究者把微乳液称作为"被溶胀的胶束溶液"，或"加溶胶束溶液"，或"胶束乳液"。微乳液可自发地形成或稍加搅拌就可形成热力学稳定的透明的溶液。

一种液体分散于另一种液体(如油分散于水中)时，可构成一些不同种类的分散体系，其分散相单元的大小，可能是分子大小(几个nm)的分散液至几百至上千纳米大小的粗乳液(图2－3－2)。

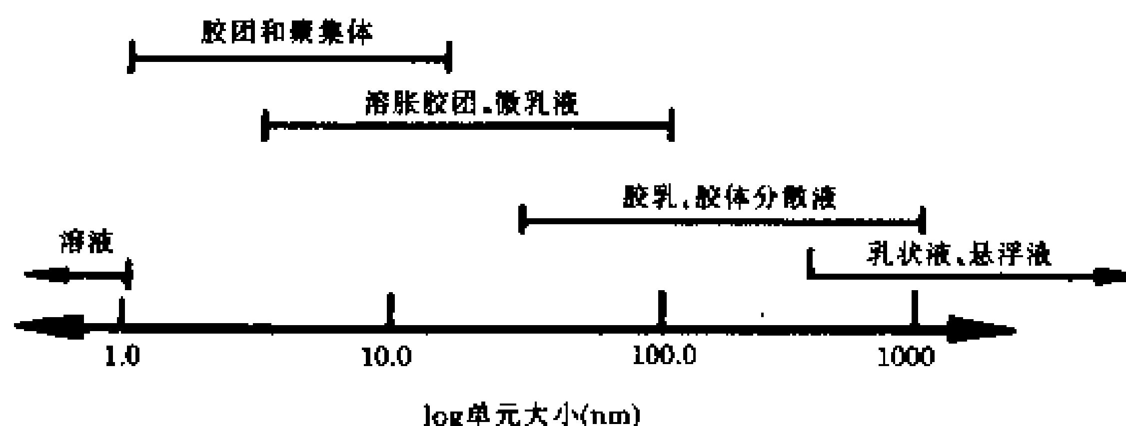


图 2－3－2　一些表面活性剂的分子有序组合体的粒径范围和结构

微乳液和一般乳状液(或称粗乳液)之间的区别较明显。微乳液和胶束的界限是不很明显的，粒子较小的乳液与胶束是区别不大的。尽管胶束的cmc和聚集数等可随环境的影响面变化，但在很宽广的范围内都会形成胶束。另一方面，微乳液的形成对其组成有一定的要求(即体系的组成和各组分的化学结构)。

微乳液的形成，一般除油、水主体及作为乳化剂的表面活性剂外，还须加入相当量的极性有机物，而且，表面活性剂及极性有机物的浓度相当大。此种极性有机物称为微乳液体系中的辅助表面活性剂(cosurfactants)。微乳液是由油、表面活性剂、辅助表面活性剂和水所组成的。

微乳液之所以能形成稳定的油、水分散体系，一种解释是认为在一定条件下产生了所谓负界面张力，从而，使液滴的分散过程自发地进行。在没有表面活性剂存在时，一般

油/水界面表面张力约是30～50mN/m。有表面活性剂存在时，界面张力下降，若再加入一定量极性有机物，可将界面张力降至不可测量的程度。当表面活性剂及辅助表面活性剂之量足够时，油水体系的界面张力可能暂时小于零(或负值)，但负的界面张力不可能稳定存在，体系欲趋于平衡，则必扩大界面，使液滴的分散度加大，最终形成微乳液，界面张力则由负值变为零。形成微乳液的负界面张力的说法可解释一些现象，但都缺乏理论和实践基础。从另一方面看，微乳液的一些基本性质与胶束相似，均为热力学稳定的体系。因此，另一种微乳液形成的机理是把微乳液的形成看作是在一定条件下表面活性剂胶束溶液对油或水的加溶结果，即形成溶胀(加溶)的胶束溶液。

微乳液为透明的分散体系，多数有乳光，但在显微镜下观察不到质点。微乳液外观为灰色半透明时，其透射光为红色，反射光为蓝色;透明的微乳液，其透射光及反射光则皆无色。微乳液很稳定，放置长时间不分层、不破坏，用普通离心机也不能使之分层。

在科学和专利文献中，曾报道了很多微乳液体系。Rosano[8]描述了制备O/W微乳液的方法和步骤，其中包括:

① 选择一种稍溶于油相的表面活性剂。

② 将所选的表面活性剂溶于油相，其用量为足以产生O/W乳状液。

③ 用搅拌的方法将油相分散于水相中。

④ 添加第二水溶性的表面活性剂，产生透明的O/W微乳液。

Rosano等人[9,10]提出了一些制备微乳液的其它方法。Gee[11]报道了使用聚有机硅烷作为表面活性剂，通过高速搅拌，在过量水存在下进行W/O至O/W相转变，制成了粒径＜0.3μm的微乳液。

二、微乳液配方及其在化妆品中的应用[12,13]

(一) 表面活性剂和辅助表面活性剂的选择

成功配制微乳液的关键是正确的选择表面活性剂和辅助表面活性剂。市售的表面活性剂有几千种，但不是都适用于化妆品。表面活性剂的选择与产品的类型、性质和使用目的有密切的关系，例如配制花露水、古龙香水、加溶香精时，需考虑到表面活性剂的气味及其对香调的影响，对于嗽口水，表面活性剂的味道和毒性是十分重要的。此外，产物的pH值和离子性质也是很重要的，如钾皂不适用于在低pH值时加溶香精;阴离子表面活性剂不可用于加溶阳离子的杀菌剂或防腐剂。

总言之，在选择表面活性剂和辅助表面活性剂时应考虑下列因素：经口毒性、对眼睛的刺激性、致敏的可能性、纯度、稳定性、气味，味道、颜色、pH值、离子性、粘度、熔点和价格等。这样，只有少数表面活性剂能满足全部要求。实际应用时，往往只能根据产品性质和使用目的满足某些突出的要求。

在化妆品制剂的应用中，尽可能地减少表面活性剂的用量是很重要的方面。从产品的安全性和经济成本的角度看，使用过量的表面活性剂是不利的。在浓溶液时，大多数表面活性剂都有刺激作用，而且有些表面活性剂能促进其它组分的渗透作用，可能使一些安全组分产生刺激作用。此外，表面活性剂可能会产生很多的泡沫、在灌装时会带来一些麻烦。有时还会引起产品发粘，需延长干燥时间，或降低配方产品的防水作用。还有些表面活性

剂会改变香气和味道，使产品脱色。已知道非离子表面活性剂能使一些防腐剂失活。因而，使用过量的表面活性剂对化妆品配方不会有什么好处的。

1. 常用的加溶剂

表2－3－1列出化妆品常用的加溶剂，HLB值和应用情况。并列出与HLB值相应的该种加溶剂的商品名，不同厂家的产品HLB值有差别。这些加溶剂都含有聚氧乙烯，属非离子型表面活性剂。此外，还有烷基聚氧乙烯醚磷酸酯盐类、脂肪醇聚氧乙烯醚磺基琥珀酸酯二钠盐和烷基醇酰胺等。一些水溶性高分子如PVP也有一些加溶作用。

表 2-3-1　常用加溶剂的性质和应用[14,15]

名　称	性状（熔点t/℃）	HLB值（商品名）	浊点 t/℃	应　用
脂肪醇聚氧乙烯醚类				
月桂醇聚氧乙烯醚－2	液体	9.5 (Nikkol BL－2)	—	液体洗涤剂加溶剂
月桂醇聚氧乙烯醚－3	液体	7.5 (LA－55－3)	—	浴油、泡沫浴、香波加溶剂
月桂醇聚氧乙烯醚－7	液体	11.0 (SiponicL－7－90	—	浴用制品、泡沫浴、香波、香精加溶剂
$C_{16\sim18}$醇聚氧乙烯醚－3	软蜡状	7.3 (Volpo CS3)	～54	香波加溶剂
$C_{16\sim18}$醇聚氧乙烯醚－4	固体 (38℃)	8.0 (Lipocol SC－4)	—	加溶剂
$C_{16\sim18}$醇聚氧乙烯醚－6	固体	10.1 (Siponic E－3)	—	加溶剂
$C_{16\sim18}$醇聚氧乙烯醚－10	固体 (39℃)	12.6 (Macol CSA－10)	73 (1%盐水)	香波加溶剂
$C_{16\sim18}$醇聚氧乙烯醚－12	蜡状固体	12.0 (Standamu B－1)	—	浴液、香波、香精加溶剂
$C_{16\sim18}$醇聚氧乙烯醚－15	固体 (40℃)	14.3 (Macol CSA－15)	67～70 (1%水溶液)	浴用制品、香波加溶剂
$C_{16\sim18}$醇聚氧乙烯醚－20	固体 (40℃)	15.3 (Macol CSA－20)	—	浴油、香精、香波、发类制品加溶剂
壬基酚聚氧乙烯醚－8	液体	12.3 (Tergitol NP－8)	43 (0.5%水溶液)	香精、香波加溶剂
壬基酚聚氧乙烯醚－9	液体	12.9 (Tergitol NP－9)	54 (1%水溶液)	香精、液体洗涤剂的加溶剂
壬基酚聚氧乙烯醚－10	液体	13.6 (Tergitol NP－10)	63 (0.5%水溶液)	香精、香波加溶剂
壬基酚聚氧乙烯醚－11	液体	13.8 (Triton N－111)	72 (1%水溶液)	液体洗涤剂加溶剂
壬基酚聚氧乙烯醚－12	液体	14.2 (Peganol NP12)	80～83	香精、香波加溶剂
壬基酚聚氧乙烯醚－15	液体	15.0 (Peganol NP15)	95～100 (1%水溶液)	香精加溶剂

续表

名　称	性状 (熔点t/℃)	HLB值 (商品名)	浊点 t/℃	应　用
壬基酚聚氧乙烯醚-20	液体	16.0 (Peganol NP20)	>100 (1%水溶液)	香精、香波加溶剂
POE(3)油醚	液体	6.7 (Volpo O3)	—	加溶剂
POE(5)油醚	液体	9.0 (Volpo O5)	—	加溶剂
POE(10)油醚	浆状	12.4 (Volpo 10)	57 (1%水溶液)	香精加溶剂
POE(15)油醚	浆状	14.2 (Volpo 15)	91 (1%水溶液)	香精加溶剂
POE(20)油醚	软固体	15.5 (Volpo 20)	78 (盐水)	香精、染料加溶剂
C_{13}醇聚氧乙烯醚-5	乳浊 液体	10.4 (Volpo T5)	—	香精、浴液加溶剂
C_{13}醇聚氧乙烯醚-10	软浆状	13.7 (Volpo T10)	78 (盐水)	香精加溶剂
C_{13}醇聚氧乙烯醚-15	软浆状	15.5 (Volpo T15)	94 (1%盐水)	香精、浴液加溶剂
C_{13}醇聚氧乙烯醚-20	软浆状	16.3 (Volpo T20)	75 (盐水)	香精、浴液加溶剂
聚氧乙烯化蓖麻油类				
POE(5)蓖麻油	液体	3.8 (TryloxCO-5)	<25	加溶剂
POE(10)蓖麻油	液体	6.3 (Incrocas10)	20	泡沫浴加溶剂
POE(25)蓖麻油	液体	10.8 (Trylox CO-25)	66 (1%盐水)	香精、液体洗涤剂加溶剂
POE(30)蓖麻油	液体	12.5 (Incrocas 30)	35～40 (w=1%,10%盐水)	香精加溶剂
POE(40)蓖麻油	液体	12.9 (Tryloc CO-40)	>100	香精加溶剂
POE(100)蓖麻油	蜡状固体	16.5 (Incrocas 100)	66 (w=1%,10%盐水)	泡沫浴、香精加溶剂
POE(40)氢化蓖麻油 (简写HCO)	液体	14～16 (Cremophor RH40)	62	泡沫浴、香精、香波加溶剂
POE(50)氢化蓖麻油	浆状	13.5 (Nikkol HCO-50)	-	水溶助长剂加溶剂
POE(60)氢化蓖麻油	浆状	14.7 (Croduret 60)	71	香精、泡沫浴、香波加溶剂

续表

名　　称	性状(熔点t/℃)	HLB值(商品名)	浊点t/℃	应　　用
POE(100)氢化蓖麻油	蜡状固体	16.5 (Croduret100)	65	泡沫浴、香波加溶剂
POE(200)氢化蓖麻油	液体	18.0 (Croduret200)	>100	加溶剂
聚氧乙烯－聚氧丙烯化脂肪醇(简写PEN)				
POP(6)POE(12)癸基十四烷基醚	固体	8.5 (Nikkol PEN－4612)	—	加溶剂
POP(6)POE(20)癸基十四烷基醚	固体	11.0 (Nikkol PEN－4620	—	加溶剂
POP(6)POE(30)癸基十四烷基醚	固体	12.0 (Nikkol PEN－4630	—	加溶剂
脂肪酸聚乙二醇酯类				
POE(4)月桂酸双脂	液体	6.8 (Emerest 2622)	<25	浴油、香波加溶剂
POE(6)月桂酸双脂	液体	9.8 (Kessco PEG300)	—	浴油、香精、香波加溶剂
POE(8)月桂酸双脂	液体	10.8 (Kessco PEG2652)	<25	浴油、香精、香波加溶剂
POE(12)月桂酸双脂	半固体	12.2 (Mapeg 6ooDL)	—	浴油、香精、香波加溶剂
POE(24)月桂酸脂	蜡状固体	16.8 (Crodet L24)	—	浴油、香精加溶剂
POE(40)月桂酸脂	硬蜡状固体	17.9 (Crodet L40	—	浴油加溶剂
POE(100)月桂酸脂	硬蜡状固体	19.1 (Crodet L100)	—	浴油加溶剂
POE(8)油酸酯	液体	10.8 (Crodet O8)	—	香精、精油加溶剂
POE(12)油酸酯	液体	13.4 (Crodet O12)	—	香精加溶剂
POE(24)油酸酯	液体	15.8 (Crodet O24)	—	香精加溶剂
POE(40)油酸酯	糊状/固体	17.4 (Crodet O40)	—	香精、浴油加溶剂
POE(100)油酸酯	蜡状固体	18.8 (Crodet O100)	—	浴油加溶剂
POE(6)月桂酸双酯	液体	9.8 (Kessco PEG300)	—	浴油、香精、香波加溶剂
POE(8)月桂酸双酯	液体	10.8 (Emerst 2652)	<25	浴油、香波加溶剂
POE(12)月桂酸双酯	半固体(24℃)	12.2 (Mapeg 600DL)	—	浴油、香精、香波加溶剂
聚氧乙烯多元醇脂肪酸酯类				
POE(20)失水山梨醇单月桂酸酯(吐温－20)	液体	16.7 (Crillet 1)	—	精油、香精加溶剂
POE(20)失水山梨醇单棕榈酸酯(吐温－40)	液体	15.6 (Crillet 2)	—	精油、香精加溶剂
POE(20)失水山梨醇单硬脂酸酯(吐温－60)	液体	14.9 (Crillet 3)	—	精油、香精加溶剂

续表

名　　称	性状 (熔点t/℃)	HLB值 (商品名)	浊点 t/℃	应　　用
POE(20)失水山梨醇单油酸酯 (吐温－80)	液体	15.0 (Crillet 4)	—	精油、香精、发胶加溶剂
POE(20)失水山梨醇单 异硬脂酸酯	液体	14.9 (Crillel 6)	—	精油、香精、发胶加溶剂
聚氧乙烯多元醇脂肪酸酯类				
POE(20)失水山梨醇单月桂酸酯 (吐温－20)	液体	16.7 (Crillet 1)	—	精油、香精加溶剂
POE(20)失水山梨醇单棕榈酸酯 (吐温－40)	液体	15.6 (Crillet 2)	—	精油、香精加溶剂
POE(20)失水山梨醇单硬脂酸酯 (吐温－60)	液体	14.9 (Crillet 3)	—	香精加溶剂
POE(20)失水山梨醇单油酸酯 (吐温－80)	液体	15.0 (Crillet 4)	—	香精、浴油加溶剂
POE(20)失水山梨醇异硬脂酸酯	液体	14.9 (Crillet 6)	—	香精、发胶、摩丝加溶剂
聚乙二醇羊毛酸酯				
POE(5)羊毛酸酯	浆状固体	7.5 (Lanpol 5)	—	加溶剂
POE(10)羊毛酸酯	浆状固体	10.9 (Lanpol 10)	—	加溶剂
POE(20)羊毛酸酯	浆状固体	14.1 (Lanpol 20)	—	浴油加溶剂

选择辅助表面活性剂时，其原则与上述相同，例如一些中长链的脂肪醇(戊醇和己醇)是制备微乳液很有效的辅助表面活性剂，但由于它们对皮肤刺激性较大，不适用于化妆品和药品，只适用于日用品。脂肪醇聚氧乙烯醚在制备W/O微乳液时可用作离子表面活性剂的辅助表面活性剂。

除醇类外，一些羊毛脂的衍生物、胆甾醇、己二醇和其他一些非离子表面活性剂也可用作辅助表面活性剂。一般说来，使用两种不同的HLB值的(亲水－亲油平衡值)组合的体系比单一的表面活性剂有效。主要表面活性剂和辅助表面活性剂之间没有明显的区别，两者都吸附在油水界面上。

2. 加溶剂的选择方法

(1) HLB值法

HLB值法是Griffin提出的(详见下一章)，根据亲水－亲油性可将表面活性剂分类。对于加溶作用，HLB值15～18较为合适。HLB法主要适用于粗乳液，在设计配方时，需要知道加溶物所需的HLB值，要使加溶剂的HLB值接近加溶物所需的HLB值，然后进行反复试验，例如薰衣草油和柠檬油乳化所需的HLB值为14，要求表面活性剂对应的HLB值应接近14。实际上，已知所需的HLB值的化妆品油类的数目不多，HLB值的测定也较困难大多数化妆品体系和香精都较复杂，差异性很大，所以，HLB法的使用受到一定的限制。

(2) PIT法

PIT称为相转变温度，或称HLB温度。PIT法较为准确，它是了解平衡时相关系较理想的办法，但相图的构成是十分费时的，从PIT相图中所得到的信息对实际的配方工作是

很有用的。主要是利用表面活性剂的复配体系提高配方的PIT，有关PIT法将在下一章里详细地讨论。

(二) 香精和精油的加溶

在化妆品配方中，O/W微乳液的应用较W/O微乳液广泛。微乳液在化妆品中的应用，较重要的一个方面是香精和精油的加溶。在一些产品中，需要加溶香精和精油，例如古龙水、须后水、皮肤清新剂、喷雾乳液、头发营养液和漱口液等。这类制剂一般为水－乙醇体系，当乙醇含量高时($w>70\%$)，多数香精和精油可溶于这样的水－乙醇溶液。然而，使用高含量的乙醇成本提高，易着火，蒸发快，有气味并对皮肤有刺痛的作用，例如漱口液，如配方中乙醇含量高，儿童大量吸入时，会引起不适。为此，常常需要降低配方中乙醇的含量，加溶作用成为发展产品时需考虑的重要因素。

在选择微乳液使用的表面活性剂和辅助表面活性剂时，不仅需要考虑加溶作用的效率，而且也需要注意到毒性和刺激的可能性。

一些非离子表面活性剂，如山梨醇脂肪酸酯的衍生物、脂肪醇聚氧乙烯醚、壬基酚聚氧乙烯醚和烷基醇酰胺是常用的精油加溶剂。乙二醇也常用于增加加溶作用。在实际工作中，配方师可根据过去的经验和一些已成功使用的加溶体系，但由于加溶物常常是复杂的体系，因此，需要反复地试验才可确认。配方的原则是完全、有效和低成本，并尽量避免使用过量的表面活性剂。

有较长乙氧基链的非离子表面活性剂容易使极性较大的油类加溶；相反，含有较短乙氧基链的非离子表面活性剂则容易使极性低的油类加溶。表2－3－1所列聚氧乙烯－聚氧丙烯癸基十四烷基醚(PEN)和聚氧乙烯氢化蓖麻油(HCO)两种表面活性剂，在乙醇浓度质量分数为0～15%时是很好的精油加溶剂。实验结果表明，随着乙醇浓度的增加，最佳聚氧乙烯链长则变短。

加溶香精另一个重要问题是表面活性剂对香精特性的影响。一般情况下，当香精被加溶后，其气味的强度会下降，例如，利用月桂醇硫酸酯单乙醇胺盐、聚氧乙烯月桂醇硫酸酯钠盐和椰子基二乙醇酰胺组合体系加溶香精时，香精气味发生变化。可能是表面活性剂使精油加溶于胶束内部，压抑了香气。表面活性剂也会使牙膏中香料的味道发生变化。

(三) 透明表面活性剂凝胶[18]

凝胶型产品具有诱人的外观、高的稳定性、比一般乳状液高的皮肤及毛发的吸附和渗透性。这种剂型的化妆品包括面膜、香波、整发剂、定发剂、牙膏和收缩水等。然而，大部分凝胶型的化妆品都是高聚物基质的制品，小部分是透明表面活性剂凝胶制品，后者也称为“微乳液凝胶”。

这类透明凝胶一般含有质量分数为10%～20%白矿油或肉豆蔻酸异丙酯、质量分数为15%～30%表面活性剂、少量多元醇和质量分数为40%～60%的水。这类凝胶在加热－冷冻循环后，会变混浊，温度变回正常时，不能恢复透明。因此，对于这类凝胶是否是真正的微乳液？各向同性和热力学上稳定性等问题还有待探讨。

这类凝胶所用的油相，包括矿物油、植物油、合成酯类。表面活性剂体系一般为：脂肪醇聚氧乙烯醚和聚氧乙烯化氢化羊毛脂或聚氧乙烯化羊毛醇，单－聚氧乙烯化羊毛醇，脂肪醇聚氧乙烯醚和聚氧乙烯化脂肪酸甘油酯，脂肪醇聚氧乙烯醚和烷基醇酰胺，聚氧乙烯

化羊毛醇和烷基醇酰胺，脂肪族多元醇磷酸酯和烷基醇酰胺，脂肪族多元醇磷酸酯和脂肪醇聚氧乙烯醚或聚氧乙烯化羊毛酯的衍生物。

这类凝胶表面活性剂和油类溶剂含量较高，这会使塑料容器和梳子等软化，使塑料容器褪色等。且对眼睛刺激作用也较大，这些因素限制了这类凝胶的广泛应用。近年来，一些新的表面活性剂的出现，有助于克服上述的缺点。Van Abbe[17]配制(以质量分数计)含14.8%白矿油，12.6%油醇聚氧乙烯醚－13，9.8%磷酸酯，5.3%甘油和水的凝胶。经10个月试验，8500位购买者中，只有20位投诉对眼睛有刺激作用。Bergmann等人[18]报道了由水不溶的含氨基的功能油类(如三甲基硅氨基二甲基硅氧烷)、可电离的金属盐和含有酯基的聚氧乙烯型的非离子表面活性剂组成的微乳液，用作头发处理剂，它稳定性好，长久地保持头发光泽，实现了微乳液分散相粒径小，活性物能较均匀有效地输运通过毛发和皮肤表面。专利文献也报道[19,20]过一些有较好的润肤效率的W/O型的微乳液。

(四) 活性物和药物的加溶

近年来，化妆品和疗效化妆品使用的活性物和药物日益增加。一般活性物和药物的结构较复杂，溶解度较小，需达到一定的浓度才有效，因此，活性物和药物加溶已成为这类制剂重要的工艺问题。Attwood和Florence[21]对活性物和药物加溶，以及表面活性剂的存在对其生物活性的影响等作了较详细的讨论。

1. 油溶性维生素的加溶

化妆品常用的油溶性维生素包括维生素A棕榈酸酯、维生素E乙酸酯和烟酸酯、胡萝卜素(维生素A前体)等。蔗糖酯是制备维生素水溶液较好的加溶剂，其毒性低，制得的水溶液不会混浊，很稳定。这类蔗糖酯包括辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸和亚麻酸的蔗糖单酯，其中癸酸(C_{10})酯为最有效。此外，聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯也可用作油溶性维生素的加溶剂。一些多元醇有共加溶作用(co－solubilization)，如蔗糖、山梨醇、甘油和丙二醇等。关于油溶性维生素添加至乳液和膏体中，是属于一般乳化的问题。

2. 一些药用油类的加溶

对于大多数的药用油，在水溶液中加溶一份油需要3～5份表面活性剂，表面活性剂的HLB值在15～18之间较合适，如吐温－60和吐温－80。表2－3－2列出加溶体积分数为1%的一些药用油所需的十六醇聚氧乙烯醚－20和吐温－20的百分浓度。

表 2-3-2　　加溶体积分数为1%药用油(水溶液)所需的表面活性剂浓度

油类	十六醇聚氧乙烯醚(20) φ/%	吐温－20 φ/%
薄荷油	4.5	5.0
茴香油	7.0	9.0
茵蒿了油	5.0	—
莳萝油	4.0	—
肉桂油	7.0	12.0
丁子香油	—	6.0

一般情况下，加溶后的药用油类的气味会减少，而且，随着表面活性剂浓度的增加，其气味会减弱，同时，油类的抗氧化性也有变化，这与加溶剂的结构和性质有关。

(五) 利用微乳化作用制备细的乳状液

在化妆品中，乳状液的应用较微乳液广泛。微乳液的粘度一般较低，若增加粘度常常会导致透明度和稳定性的损失。从市场销售考虑，顾客错觉会误认为粘度低有效物成分少。此外，微乳液表面活性剂含量高，也会产生一些不良的作用。这些因素限制了微乳液在化妆品中的应用。

改善一般乳状液稳定性的一种方法是减少分散相液滴的大小。高速剪切均质等机械方法可减少液滴的大小。通过开始形成微乳液(W/O型)然后，转相成为细的乳状液(O/W)，利用这样的方法可制得细的乳状液。Lin[22]和他的同事首先提出这种方法，该法包括两个阶段: (a) 通过含有某一组成表面活性剂的油相可加溶的水量的测定，找到加溶水量最多的表面活性剂体系，确定最佳的表面活性剂组分，(b) 开始用该组分制成W/O型微乳液，然后，慢慢地加水，使之转相为O/W型细的乳状液。这方法较HLB法准确和可靠。

这个方法是首先制备W/O型微乳液，先将表面活性剂分散于油相。如果必要，加热使表面活性剂熔化。若表面活性剂不溶于油相，可加入小量的水，有助于溶解。加入的水量相应于在乳化温度下所达到的最大加溶量，这样会形成透明W/O微乳液。微乳液形成后，在不断搅拌下慢慢地加水，直至微乳液转相为O/W乳状液。只要转相完成，其余的水可迅速地加入。加水的速度是很重要的。

如果使用非离子表面活性剂，乳化最好是在接近PIT下进行，因为加溶作用在PIT时最大。后来，Lin等人又在这个方法的基础上，提出低能乳化方法(见下一章)。

参 考 文 献

〔1〕 Myers, D: Surfactant Science and Technology,VCH Publishers, Inc., 1988, pp 153～179

〔2〕 Rosen, M.J,: Surfactants and Interfacial Phenomena, 2nd ed. New York, John Wilg & Sons, Inc., 1989,pp170～195

〔3〕 吉田時行等:《新版界面活性剤　ハンドブック》,256～276页，工学図書株式会社版，1987.

〔4〕 Friberg, S.E.et at: Microemulsions, in Encyclopidia of Emulsion Technology vol-.1,Becher, p Eds, Marcel Dekken, Inc., New York,1983

〔5〕 Brourrel, M. and Schechter, R.S,: Microemulsions and Related System Formulation Solvency and Physical Properties, Marcel Dekker, Inc., New York, 1988

〔6〕 Lin, T.J.: Microemulsions and Application of Sulubilization in Cosmetics, in Surfactants in Cosmetics, Rieger, M.M.eds, Marcel Dekker, Inc., 1985, pp, 29～53

〔7〕 Jachowicz, J and Ber thiaume, M.D.: Microemulsions vs Macroemulsions in Hair Care Products, Toileties & Cosmetics, vol.108, 65～72(1993)

〔8〕 US Pat 4, 146, 499, Method for preparing microemulsions, Rosano, H

〔9〕 Rosano, H.L. et al.: Microemulsions: A Commentary on their preparation, J.Soc Cosmet Chem. 39, 201 (1988)

〔10〕 Rosano, H.L.etal.: Mechanism of Formation of six Microemulsion Systems, (vol.24in Surfactant Science series), Rosano, H.L.eds, New York, Marcel Dekker, Inc(1987)

〔11〕 US Pat 4,620,878, Method of preparing polyorganosiloxane emulsions having small particle size, RP Gee, assigned to Dow Corning Corp(1986)

〔12〕 Rieger, M.M. eds, Surfactants in Cosmetics, New York, Marcel Dekker,

Inc,1985,pp.29～53
〔13〕 Fox, c.: Cosmetic Emulsions, in Emulsion and Emulsion Technology part Ⅱ, Lissant, K.J. eds, New York, Marcel DePeker, Inc,1974,pp722～728
〔14〕 Michael and Irene Ash: What Every Chemical Technologist Wants to know about…, Vol Ⅱ, Chemical Publishing Co., Inc., New York,1987
〔15〕 Micheal and Iron Ash: Encyclopedia of Industrial Chemical Additives, Vol.Ⅲ, Chemical Pubishing Co., Inc., New York,1985 pp.143～204
〔16〕 Kaufman, T.G., Clear gel cosmetics, in Chemistry and Manufacture of Cosmetics, Vol. 4, deNavarre, M.G.eds, Continental Press, Oriando, Florida, 1975, pp.1343～1368
〔17〕 Van Abbe',N., J.Soc. Cosmet. Chem. 24, 685～699(1973)
〔18〕 US Pat 5,077,040, Hair-treating microemulsion Composition and method of preparing and Using the same, Bergmarm, W. and Bees, J., assigned to Helene Curtis, Inc(1991)
〔19〕 US Pat 4,797,272, Water in Oil microemulsion for cosmetic uses,assigned to Eli Lilly & co (1989)
〔20〕 US Pat 4,797,273, Skin moisturizing microemulsions, Lin, E.E. and York,T.O., assigned to Elizabeth Arden Inc (1989)
〔21〕 Attwood, D. and Florence, A.T.: Pharmaceutical aspects of solubilization, in Surfactant Systems, Their Chemistry, Pharmacy and biology, New York, Chapman and Hall, 1983,pp 293～387
〔22〕 Lin, T.J. et al., J.Soc. Cosmet, Chem., 24:797～814(1977); 26:121～139(1975); 28:457～479(1977);30:167～180(1979)

第四章 乳化和乳状液

乳化作用是一种液体均匀地分散于另一不相混溶的液体，形成较稳定的乳状液的过程。乳化作用是表面活性剂应用最广泛的特性，例如油漆、抛光液、农药、金属切削油、奶油、冰淇淋、化妆品、金属清洗液和纤维油剂等都是乳状液。

在化妆品中，乳状液是特别有用的。乳化作用可使化妆品制作得更精细，使一些不互溶的组分结合在一起，制成均匀稳定的产品。乳化作用还可使配方的灵活性更大，相对地较容易根据要求改进产品的参数(如触变性、粘度和外观等)。此外，乳状液可作为活性物或药物的载体，将其均匀有效地施于皮肤。

现今，已有不少有关乳状液、乳化作用和化妆品乳化的专著和文献[1~11]。本章主要从应用的角度，讨论乳状液形成、一般性质、稳定性及其在化妆品中的应用。

第一节 乳状液类型理论和性质

一、乳状液的类别和鉴别方法

乳状液是一种或几种液体以液珠形式分散在另一不相混溶的液体中构成的具有相当稳定性的多相分散体系。两个不相混溶的纯液体不能形成乳状液，必须要有第三者(如肥皂等)存在起稳定作用，此者即乳化剂。乳状液的液珠直径一般>400nm，因此，是粗的分散体系，称为粗乳液(macroemulsion)，也常称为乳状液。

乳状液中以液珠或其它形式被分散的一相称为分散相(或称内相、不连续相)；另一相是连成一片的，称为分散介质(或称外相、连续相)。常见的乳状液的一相是水或水溶液(水相)；另一相是与水不相混溶的相(有机相，通称"油相")。外相为"水"，内相为"油"的乳状液叫做水包油乳状液，以O/W表示"水包油"。外相为"油"，内相为"水"的乳状液则称为油包水型的乳状液，以W/O表示"油包水"。此外，还存在W/O/W和O/W/O型多重乳液(multiple emulsions)。

根据O/W和W/O型乳状液不同的特点，可以用下面较简便的方法对乳状液的类型加以鉴别[1,3,11]：

(1) 稀释法

乳状液容易被外相(分散介质稀释，而不容易被内相稀释。因此，用水或油对乳状液作稀释试验，容易分散于水的乳状液为O/W型乳状液；反之，不易分散于水，而容易分散于油的乳状液为W/O型乳状液。

(2) 电导法

一般油类的导电性远比水差。如对乳状液进行电导测量，可以鉴别其类型。导电性好的，与水相电导相近的即为O/W型；导电性差的，与油相电导相近的即为W/O型。可用电

导仪或一般简单电路进行测量。

(3) 染色法

将少量油溶性染料(如苏丹红Ⅲ)和水溶性染料(如甲基蓝或甲基橙)分别撒于乳状液中，如果油溶性染料不扩散溶开，而水溶性染料扩散溶开，可认为乳状液的外相为水相，乳状液为O/W型。如果情况相反，则为W/O型乳状液。

(4) 滤纸润湿法

将乳液滴在滤纸上，如果是O/W型乳状液，液滴迅速铺开，在中心留下小油滴；相反，如果是W/O型乳状液，则液滴不铺展。如滤纸事先浸有质量分数为20% $CoCl_2$溶液，试验前干燥滤纸，如果滴上乳状液是O/W型乳状液，液滴周围立即变成紫色；如果是W/O型乳状液颜色不变，仍为蓝色。但此法对于某些易在滤纸上铺展的油(如苯、环己烷和甲苯等)所形成的乳状液不适用。

二、乳状液类型理论

(一) 定性理论

解释O/W和W/O乳状液形成的定性理论都是以Bancroft规则为基础，即油水两相中，对乳化剂溶度大的一相成为外相。一些研究者相信，由于表面活性剂在液－液界面上的吸附和取向，可能使界面两边的每一边具有不同的界面张力(或界面压力)，即表面活性剂亲水端与水相之间的界面张力可能与表面活性剂疏水基与油相之间的界面张力不同。在乳状液形成时，界面区域会倾向于向界面张力低(或较低表面压力)的一边弯曲，以降低这边的面积，因而降低表面自由能。如果油－疏水端张力比水－亲水端的张力大(或表面压力较低)，前者缩短，引起界面膜向油相弯曲，油被水所包封，因而形成O/W乳状液。相反的情况就形成O/W的乳状液。如选取油溶性的乳化剂，当然在油的界面上产生较低的界面张力(或较大的表面压力)，结果产生W/O乳液。如果选取水溶性的乳化剂，在水的界面上产生较低的界面张力(或较大的表面压力)，结果产生O/W乳液。

另一些研究者以油－水－乳化剂边界接触角的不同为基础，解释两种类型乳液的形成。如果油、水和乳化剂接触，油的接触角(在油相中测量接触角小于90°［图2－4－1(a)］，则油表面凹面向水，产生W/O型乳状液。另一方面，在相同的油－水－乳化剂接触的情况下，水的接触角小于90°，则水表面凹面向油相，产生O/W型乳状液。应注意到，如果油的接触角<90°，则γ_{OE}(油－乳化剂界面张力)<γ_{WE}(水－乳化剂界面张力)，即乳化剂亲油性较强，形成W/O型乳状液，如图2－4－1(a)；如果水的接触角<90°，则γ_{WE}<γ_{OE}，即乳化剂的亲水性较强，产生O/W型乳状液，如图2－4－1(b)。

上述关系只能定量地应用于某些不溶于油相和水相的固体，或乳化剂吸附在不溶于油相和水相的固体。如果乳化剂可溶于两相中任一相，或都可溶于两相，与乳化剂相溶的每一相不存在接触角，因面也测不出接触角。然面，从定性的角度考虑，可得出结论，如果乳化剂只溶于某一相，则该相的接触角为零，这比乳化剂不相溶相的接触角小，因此，与乳化剂相溶的相在乳状液中是连续相。也就是说，油溶性为主的乳化剂形成W/O型乳状液，水溶性为主的乳化剂形成O/W型乳状液。

(二) 乳状液类型的聚结速度理论

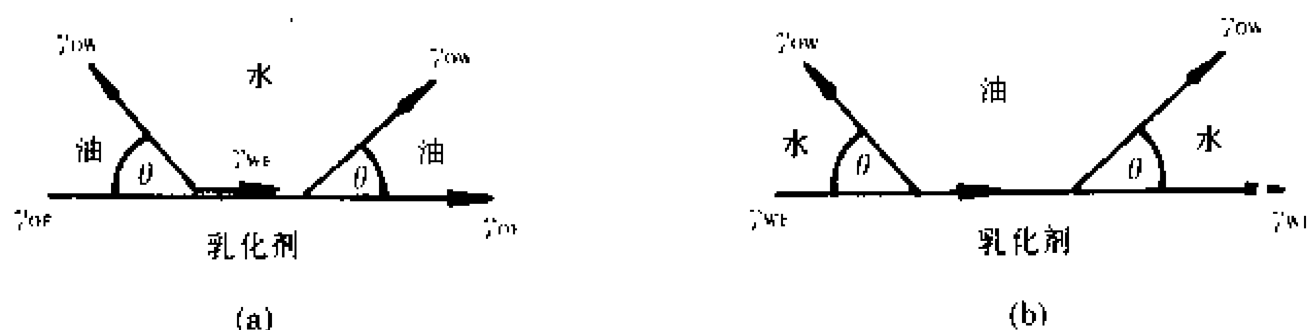


图 2－4－1 接触角对乳状液类型的影响

(a)—形成W/O乳状液 (b)—形成O/W乳状液

Davies(1957)发展了一个关于乳状液类型的定量理论，阐明两种类型液滴(油滴和水滴)聚结的动力学。根据这个理论，当油、水和乳化剂一起振荡或搅拌时，形成乳状液的类型取决于两种竞争过程的相对速度：油滴的聚结和水滴的聚结。假设搅拌后可自发将油相和水相都分散成液滴状，乳化剂吸附在这些液滴的界面上。具有较快聚结速度的相变成连续相。如果水滴的聚结速度远大于油滴的聚结速度，则形成O/W型乳状液；相反，形成W/O型乳状液。如果两相聚结速度相近，则体积大的构成外相。

一般说来，在界面膜上的亲水部分构成阻碍油滴聚结的势垒，亲油部分则构成水滴聚结的势垒。因此，亲水性占优势的界面膜倾向于形成O/W乳液，亲油性占优势的界面膜倾向于形成W/O乳液。乳化剂亲油和亲水部分的大小，离解度以及在界面上的吸附模型，可以估算油滴和水滴聚结速度的大小，从而使乳状液类型与乳化剂的分子结构定量地联系起来。聚结速度的计算是很复杂的，Davies提供了一种预测乳状液类型的简单方法，在油水两相(乳化剂事先溶于其中一相)的界面上，测定单个水滴与油滴的存在时间(即寿命)，由此可推断水滴与油滴的聚结速度及形成的乳液类型。

此外，还有相体积理论和"定向楔"理论，都能解释一些实验事实，但也常有例外。由于乳化过程是复杂的，除几何因素外，更重要的还必需考虑乳化剂性质的影响。其它因素如容器壁的润湿性、温度(特别是非离子型乳化剂)、杂质存在都对乳状液的类型有影响。

三、乳状液的一般性质

乳状液基本上是不稳定的体系，一部分是粗分散体，一部分是胶体。乳状液的性质在很大程度上决定于其组成及制备方法，它们的物理性质也正是决定其稳定性的因子。

(一) 质点的大小及其分布

一般乳状液的外观常呈乳白不透明液状，这种外观与分散相质点的大小有密切的关系。根据经验，可以把分散相液珠的大小与乳状液外观的关系列于表2－4－1中。一般的乳状液的分散相的直径范围0.1～10μm。其实很少乳状液的液珠直径小于0.25μm。

表 2－4－1 乳状液的液珠大小与外观

液珠大小	外观
大滴	可分辨出两相
＞1μm	乳白色乳状液
0.1～1μm	蓝白色乳状液
0.05～0.1μm	灰色半透明液
0.05μm以下	透明液

多相分散体系的分散相与分散介质，一般折光率不同，光照射在分散质点上可以发生折射、反射、散射等现象。当液珠直径远大于入射光的波长时，主要发生光的反射，也可能有少量的折射和吸收。当液珠直径远小于入射光波长时，则光可以完全透过，或部分被吸收，体系表现为透明状。介乎上述两种情况之间，体系呈半透明状。一般可见光波长范围为0.4～0.8μm，因此，乳状液中光反射比较显著，呈不透明乳白状。

一种乳状液中的液珠大小并不是完全均匀的，一般各种大小皆有，而且有一定的分布，Orr[12]较系统地评述乳状液粒子大小的数据和分布函数。乳状液液珠大小分布可用组织图法(histogram)或分布函数表示(图2－4－2)。组织图法是根据实验测得的颗粒大小分布，即在各种尺寸范围内颗粒数目，将各种尺寸的液珠之百分数对液珠的直径作图。不少研究者对乳状液的大小分布作了仔细的研究。Schwarz和Bezemer发现乳状液液珠大小的数目分布，即各种尺寸的液珠之百分数为：

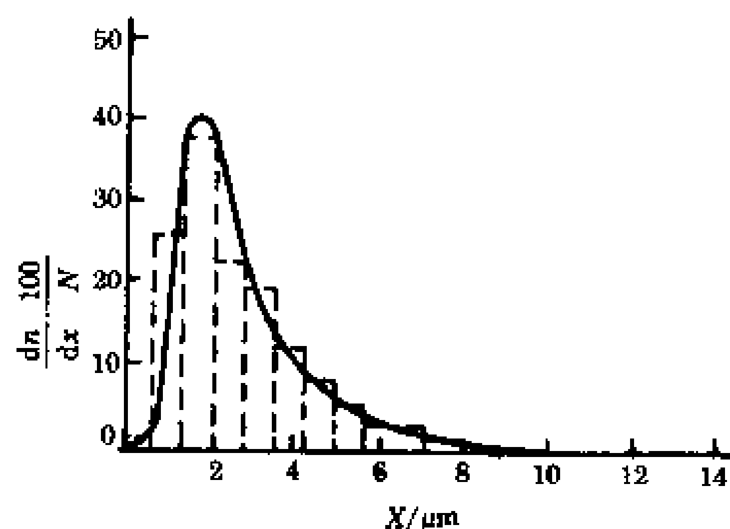


图2－4－2　油酸钠稳定的粘性石蜡油在水中的乳状液的颗粒分布组织图和连续分布曲线
〔按式(4.1)，$a=8.7\mu m$，$X=19\mu m$〕

$$\frac{dn}{dx}\cdot\frac{100}{N}=\frac{e^{a/X}}{\left(1+\frac{a}{X}+\frac{a^2}{2X^2}+\frac{a^3}{6X^2}\right)}\cdot\frac{a^4}{x^5}\,e^{-a/x} \tag{4.1}$$

其中n是直径为x的液珠数，N为液滴总数，a和X为常数，X是乳状液中最大液珠直径。

若a/X小于1，式(4.1)可以很少误差简化成：

$$\frac{dn}{dx}\frac{100}{N}=\frac{100}{6}\cdot\frac{a^6}{x^5}\,e^{-a/x} \tag{4.2}$$

由公式可以看出，对于每个分布，最多数目液珠的直径是a的函数。X及a可由实验数据作图求出。图2－4－2是用油酸钠稳定的粘性石蜡油在水中的乳状液的组织图(虚线部分)，若取$a=8.7\mu m$和$X=19\mu m$，按式(4.1)计算得出图2－4－2的光滑曲线。

用文献的数据检验式(4.1)发现，凡是用机械方法，例如用均质器、摇动法或湍流场中制备的乳液，实验测得的大小分布都能用上述函数表示，甚至对不稳定的乳液也适用。但对于通过相转换、蒸汽凝聚或电分裂等方法制备的乳状液，其实验结果与公式出现偏离。

乳状液基本上是不稳定的体系，它的液珠大小分布随时间变化关系常被用于衡量乳状液的稳定性。一般是从小质点比较多的分布变为大质点较多的分布，即分布曲线的最大值向质点变大的方向移动，并且分布曲线变得更分散些。但在某些情况下，乳状液的质点大小分布会变得更为集中，即质点虽然随时间变得越来越大，但却变得较为均匀。

(二) 光学性质[13]

乳状液中油相和水相折光指数相同时，呈透明状。大多数情况下，两相的折光指数不相同，这取决于分散质点大小，使乳状液呈现不同的外观(表2－4－1)。在粒径分布相同的条件下，低浓度的乳状液的浓度和透过的光强度服从Lambert－Beer吸收定律。

$$I_x = I_0 e^{-kCl} \tag{4.3}$$

式中I_0为入射光强度、I_x为透射光强度，k为比例常数，c为粒了的浓度，l为液层的厚度。

光线透过稀的乳状液还会出现Tyndall光散射现象。

(三) 粘度

乳状液是一种流体，从实用及理论观点看，对流动的阻力是乳状液的最重要宏观性质之一。有些商品只有合乎一定的粘度规格才适用，使乳状液达到合适的粘度并维持其稳定性及其它所要求的性质，也是一个较重要的工艺问题。当分散相浓度不大时，乳状液的粘度主要由分散介质所决定;但内相的浓度对乳液也有贡献，可以应用Einstein公式(分散相的体积分数ϕ小于0.02时):

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5\phi) \tag{4.4}$$

式中，η及η_0分别为乳状液及分散介质的粘度。由此可见，乳状液的粘度随分散相浓度变大而增加。

对于浓的乳状液，式(4.3)不再适用，改进了的Hatschek公式与实验结果较相符:

$$\eta = \eta_0 \left[\frac{1}{1-(h\phi)^{1/3}} \right] \tag{4.5}$$

式中，h为一校正系数，称为“体积因子”;对于许多质点大小不同的O/W乳状液，h有接近1.3的数值。乳状液的粘度是其流变性的问题，将在化妆品流变性部分作较详细的讨论。

(四) 乳状液的电性质

乳状液的电性质主要是电导，其电导主要取决于乳状液连续相的性质，O/W型乳状液的电导比W/O型乳状液大。此种性质常被用于辨别乳状液的类型，研究乳状液的转型过程，判断O/W型乳化过程是否完成(即电导恒定不变)。乳状液分散相质点在电场中移动(即电泳)，可以提供与乳状液的稳定性有关的质点带电的情况。

第二节　乳状液的形成及其不稳定性

一、乳 化 过 程

乳化过程是一种液体被破坏成小液滴，分散于另一不相混溶的液体中，形成乳状液的过程。首先两相之间的界面形变，形变至一定程度后，形成液滴，这些液滴很大，然后，它们继续被破坏或破裂成为更小的液滴。因而，液滴破裂是乳化过程关键的一步。

在任何情况下，液滴必定先形变才可被破裂。两相间界面的两侧有压差时，界面将是弯曲的，并且凹面那一侧的压强大。将热力学的概念应用于表面，可以导出压力差与界面曲率间的关系。这种压力差称为Laplace压力(Δp)，Δp与界面曲率半径的关系称为Laplace公式:

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \tag{4.6}$$

式中，R_1和R_2是曲面的两个半径，γ为表面张力。对于球面，$R_1 = R_2 = R$，则

$$\Delta p=\frac{2\gamma}{R} \tag{4.7}$$

任何液滴的形变会导致Δp增加，要使液滴破裂，必须加外压对抗Laplace压力，也就是说，要有$2\gamma/R^2$数量级大小的压力梯度。周围的液体产生的粘滞力也可使液滴形变，粘滞应力$G\eta_c$会克服Laplace压力(应为相同的数量级)，G为速度梯度(或应变速度)，η_c为粘度。搅拌可产生所需的速度梯度或压力梯度。液滴越小，要使之破裂，就需更强烈的搅拌。因而，除了η_c很高的情况下，乳化时液体流动一般为湍流。

制备乳液一般需要有合适的表面活性剂(即乳化剂)，其作用是降低γ值(例如由40降至5mN/m)，因而降低了Laplace压力，使形变容易发生，液滴易被破裂。表面活性剂的另一作用是形成连续相的表面膜包围着液滴。该膜层具有一定的强度，起着空间位阻或电壁垒的作用，防止液滴聚凝。表面活性剂的作用是复杂的和多样性的，但也是必需的，其作用大小取决于表面活性剂的性质和浓度。

在乳化过程中，液滴也可能会絮凝，而多数絮凝物在短时间之内又会被再次破坏。这些过程在乳化时都同时发生。它们的速度受各种复杂因素的制约。

二、能 量 关 系

当乳化时，界面积变大，体系的表面自由能增加$\gamma\Delta A$。假设液滴$R=1\mu m$，介质为水，分散相的体积分数为$\phi=0.1$，$\gamma=0.01N/m$，则表面自由能为$3kJ/m^3$，该能量很小。但实际产生乳液所需的能量最低限度为$3MJ/m^3$，为上述估算的1000倍。

需要这样大的能量主要是由于高的Laplace压力梯度：某些情况下，假定连续相粘度$\eta_c=1mPa{\cdot}s$，所需要的Laplace压力梯度为$2\times10^{10}Pa/m$或所需要的速度梯度为10^7s^{-1}。这样的条件只有十分强烈的搅拌才能达到，成本也是昂贵的。若添加乳化剂则可大大地降低获得给定大小液滴的乳液所需的能量。

制备乳液的过程中，搅拌作用或其他方法都是通过各种方式供给体系的能量使液滴破裂，形成较稳定的乳状液。如通过强烈搅拌和均质器等形成层流、湍流和空化作用(cavi-ation)将大液滴破裂为更小的液滴。如需更详细的了解，请参看Walstra的评论[14]。

三、乳状液的絮凝、聚结、分层、破乳和变型[14]

乳状液不稳定性可有几种表现方式：絮凝(flocculation)、聚结(coalescence)、分层(creaming或sedimentation)、破乳(deemulsification)和变型(inversion)。这个过程皆代表一种不同的情况。在某些情况下它们可能是相关的(图2－4－3)，例如乳状液完全破乳之前可先絮凝、聚结和分层，或分层与变型同时发生。各种不稳定形式的作用机理是不同的。

(一) 絮凝

乳状液中分散相的液滴聚集成团，形成液滴的簇［称为絮凝物(flocs)］，这过程称为絮凝作用。一般情况下，絮凝物的液滴大小和分布没有明显的变化，不会发生液滴的聚结。絮凝作用是由于液滴之间的吸引力引起的，这种作用力往往较弱，因而絮凝过程也可能是可逆过程，搅动可使絮凝物重新分散。引起液珠之间聚集的范德华引力和液珠带电后产生

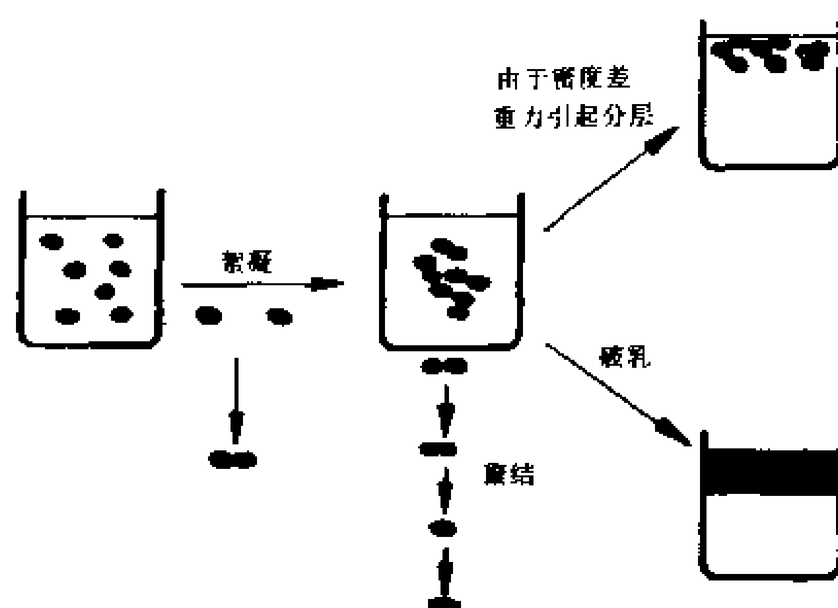


图 2－4－3　乳状液几种不稳定性的表现

双电层斥力对聚集起阻碍作用之间的平衡决定絮凝过程的速度和可逆程度。对于某一给定的体系，存在一个临界液滴数浓度(或相体积分数)，低于该临界浓度时，乳状液对于絮凝作用是稳定的；高于该临界浓度时，乳状液更倾向于絮凝。如果絮凝物与介质间的密度差足够大，则可能使乳状液分层加速。如果乳状液浓度较大，它的粘度会因絮凝而显著地增加。

(二) 聚结

若絮凝物的液珠发生凝并，其中的小液珠的液膜被破坏，形变成较大的液珠，这过程称为聚结(图2－4－3)。聚结是个不可逆过程，它会导致液珠数目的减少和乳液的完全破坏——油水分离。聚结作用改变了液珠的大小分布。絮凝是聚结的前奏，聚结则是乳状液被破坏的直接原因。

聚结过程是较复杂的，包括在絮凝物中液滴之间连续相薄的液膜消失的过程。一般需要考虑液－液膜体系中的作用力和液膜厚度局部变化的动力学因素。

(三) 分层

由于油相和水相密度不同，在重力作用下液珠将上浮或下沉，在乳状液中建立起平衡的液滴浓度梯度，这过程称为分层(图2－4－3)。虽然分层使乳状液的均匀性遭到破坏，但乳状液并未真正破坏。往往液滴密集地排列在体系的一端(上层或下层)，分成两层，一层中分散相比原来多；而另一层以连续相为主，分散相浓度较低。例如，牛奶分层后是上浓下稀，上层的浓乳状液称为奶油，此层中乳脂(分散相)远比下层多，其体积分数约为35％比8％。一般情况下，分层过程液滴大小和分布不改变，只是建立平衡液滴浓度梯度。由于重力作用引起的分层，其沉降速度与内外相的密度差、外相的粘度、液珠大小等因素有关。分层作用的起因是外力场的作用，除重力外，还有静电力和离心力。

(四) 破乳

乳状液是一种热力学不稳定的体系，最终平衡应该是油水分离，分层(如水层和油层)，破乳是其必然的结果。但要实现完全破乳也是不容易的。破乳(图2－4－3)与分层或变型可以同时发生，一般由乳状液至破乳经过絮凝或聚结过程。

(五) 变型

乳状液由于乳化条件改变可由W/O转变成O/W型，或O/W转变成W/O型，这过程称为变型。变型是乳化过程重要的现象，它对乳状液的稳定性有很大的影响。乳状液形成的类型和变型与下列因素有关:

(1) 相的添加顺序

水加至油－乳化剂中，可得到W/O型乳状液；油加至水－相同乳化剂中可能产生O/W型乳状液，但最终形成哪一种类型的乳状液，是否会发生变型取决于体系亲水－亲油平衡值。

(2) 乳化剂的性质

乳化剂水溶性越大越倾向于产生O/W型乳状液；乳化剂油溶性越大越倾向于产生W/O型乳状液。

(3) 相体积比

增加油/水体积比，有利于形成W/O型乳状液，反之亦然。

(4) 体系的温度

聚氧乙烯化的非离子表面活性剂稳定的O/W型乳状液，随着温度升高，表面活性剂变得更加亲油性，乳状液可能转变为W/O型。另一方面，一些离子表面活性剂稳定的乳状液在冷却时可能转变W/O型乳状液。

(5) 电解质和其他添加物

离子表面活性剂稳定的O/W型乳状液，添加强电解质后，降低了分散粒子的电势和增强表面活性剂离子和反离子之间的相互作用(因而使其亲水性减弱)O/W型会转变为W/O型乳状液。添加脂肪醇或脂肪酸，它们会与表面活性剂结合，成为更亲油性的乳化剂。

在O/W型乳状液向W/O型乳状液转变过程中，必须除去分散油滴的电荷，然后，由原有的界面膜形成相互交联牢固的凝聚膜(图2－4－4)。根据这机理，O/W乳状液中的带电膜被中和，油滴倾向于聚结形成连续相，截留的水被界面膜包围，重新组合成结实不带电膜、稳定的、不规则形状的水液滴，形成W/O乳状液。

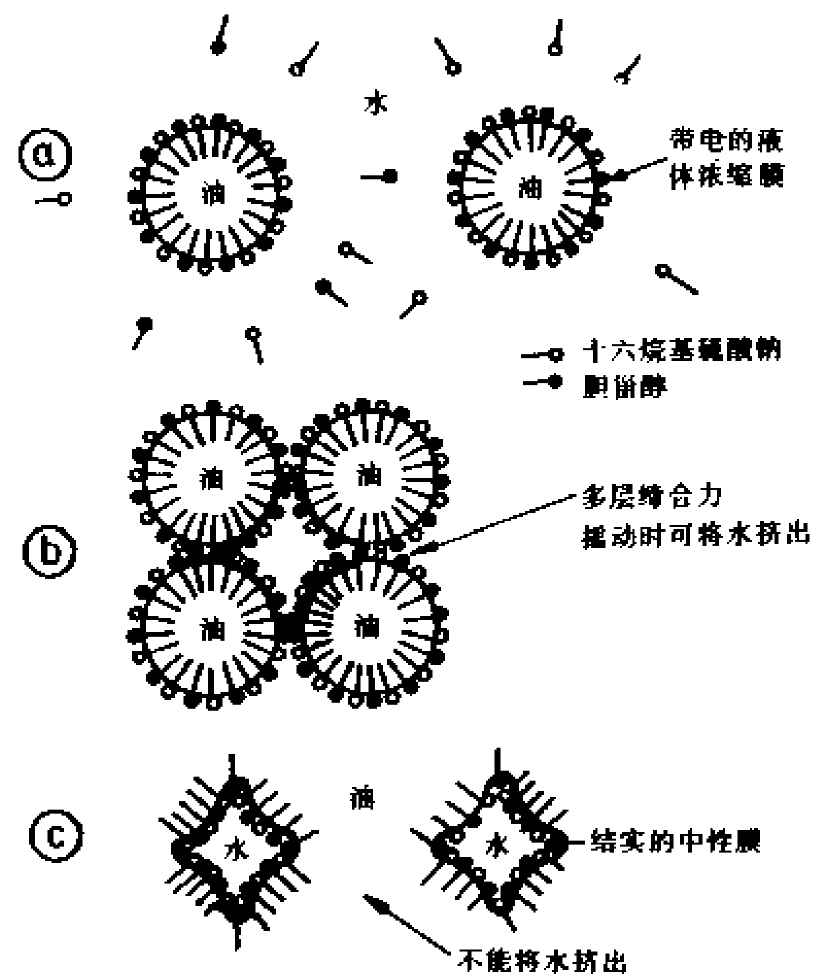


图 2－4－4 O/W乳状液变型机理

(a)—表面带负电荷的由十六烷基硫酸酯钠盐和胆甾醇稳定的O/W型乳状液

(b)—添加多价阳离子，吸附的阳离子中和油滴表面的负电荷，油滴聚结，界面膜重新组合，形成不规则的水滴

(c)—油滴聚结形成连续相，O/W→W/O变型过程完成

除上述五种乳状液不稳定表现方式外，乳状液存在"Ostwald熟化"的作用，相似于晶体沉淀熟化过程。由于不同大小的液滴的化学势不同，乳状液长时间放置，较小液滴会被消耗，形成较大的液滴，最后趋向平衡，大部分液滴达到相同或相近的大小，这过程称

为"Ostwald熟化"。这一现象影响到乳状液的长期稳定性，如一些膏霜和乳液化妆品长期放置后外观会改变，粘度也会变化。

四、影响乳状液稳定性的因素分析[15~19]

乳状液是相界面很大的多相体系，液珠有自发聚结，以降低体系总界面能的倾向，乳状液是热力学不稳定的体系。要想得到内外相分明的、稳定的乳状液，就需要加入第三种物质，一般即表面活性剂、高分子物质和固体颗粒等，这些物质被吸附在界面上，根据被吸附分子的性质，所形成的界面膜(图2-4-5)可能通过下列一种或多种的机理使乳状液稳定：(a) 降低界面张力(添加表面活性剂)使分散体系的势能下降，(b)在界面上形成韧性或高粘度的界面膜，防止或阻止由于布朗运动、热对流或机械搅拌引起碰撞而诱发液滴的聚结，(c)当被吸附分子带有电荷时，使液滴表面带电，形成双电层，减少液滴接近的频率和液滴接近及接触面导致滴液聚结的几率。界面张力的高低主要表明乳状液形成的难易，并非乳状液稳定性的必然的衡量标志。乳状液的稳定性是复杂的，下列的一些因素都影响乳状液的稳定性。

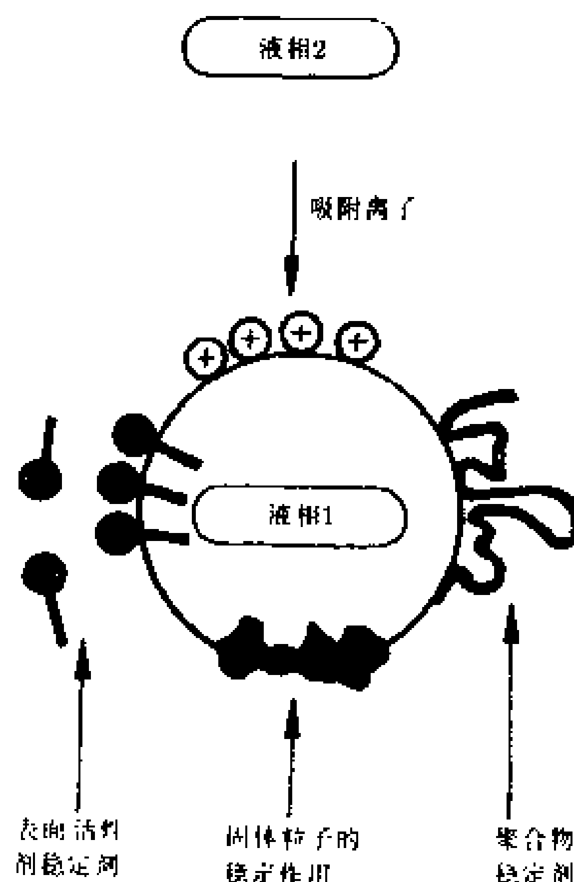


图 2-4-5 乳状液稳定作用的各种可能的机理

(一) 界面膜的物理性质

在乳液中分散的液滴总是不停地运动，因而常常相互碰撞。如果在碰撞时，乳状液中相互碰撞的液滴的界面膜被破坏，两液滴将会聚结形成较大的液滴，结果使体系的自由能下降。若这样的聚结过程断续下去，被分散相会从乳状液分离出来，发生"破乳"。因而，界面膜的机械强度的决定乳状液的主要因素。

为了获得最大的界面膜机械强度，由所吸附的表面活性剂形成的界面膜应该是缩合的，具有强的横向分子间作用力，并表现出高的弹性。乳状液中两个碰撞液滴之间的液膜与泡沫中两个相邻气泡之间的液层相似，显示出膜的弹性。由于高纯度表面活性剂通常所形成的界面膜不是紧密堆积的，因而膜的机械强度不高。一般而言，两种或多种表面活性剂的混合物的乳化作用较单一的表面活性剂好。混合表面活性剂体系、界面复合物和液晶相的生成对界面膜强度的增加，即对乳状液的稳定性都有较大的作用。

1. 混合表面活性剂体系

这类混合体系一般是由一种水溶性表面活性剂和一种油溶性表面活性剂组成。油溶性表面活性剂通常具有长的直链亲油基，其亲油基端部只稍具极性，即可增加界面膜上表面活性剂分子之间侧向的相互作用，使界面膜排列更紧密，增强了界面膜的机械强度。油溶性表面活性剂和水溶性表面活性剂混合体系已广泛地用作乳化剂，山梨醇酯(司盘Span系列)和聚氧乙烯山梨醇酯(吐温Tween系列)混合乳化剂是较突出的例子。由于聚氧乙烯化山梨醇的衍生物与水相的相互作用较强、它的亲油基比非乙氧基化的山梨醇

酯更多地伸向水相，这样可使两者的亲油基在表面膜上相互间更加接近，它们之间的相互作用比单独使用时更强，形成强度较高的界面膜。图2－4－6示出司盘－80和吐温－40在油－水界面上复合物的形成。

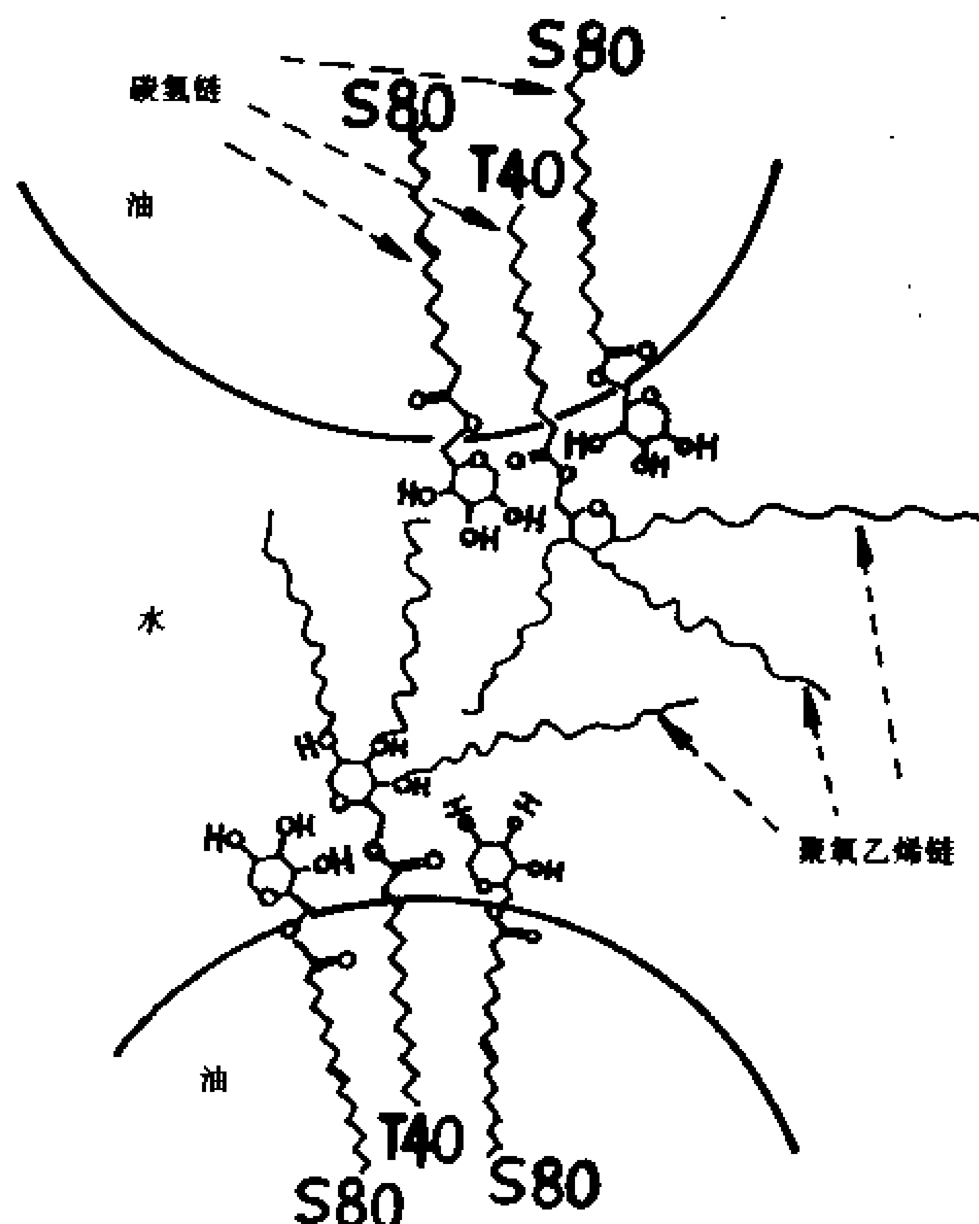


图 2－4－6　司盘－80与吐温－40在油－水界面上复合物的形成

2. 界面复合物的形成

自表面活性剂水溶液的表面吸附膜的研究，发现在表面膜中有脂肪醇、脂肪酸及脂肪胺等极性有机物同时存在时，则表面活性(如降低溶液的表面张力、起泡性能等)大大地增加，膜强度大为提高(表现为表面粘度增大)。不纯物存在对表面活性剂性质有很大的影响，如经过提纯的十二烷基硫酸钠的产品，cmc为8×10^{-3}mol/L，在该浓度时的表面张力约为38mN/m。一般商品中常混有少量十二醇，使cmc大为降低，而表面张力约可下降到22mN/m。如在纯品中加入少量十二醇，也表现出相同的性质，发现此混合物的表面粘度及起泡力大大地增加，这种情况表明界面膜的强度增加，不易破裂。

上述结果表明：在界面吸附层中表面活性剂分子(或离子)与醇等极性有机物相互作用形成"复合物"，增加了界面膜的强度。由于脂肪醇具有较小的亲水基端头(羟基)，它能有效地吸附在界面上，插入表面活性剂相邻分子之间的吸附层内，引起较大的表面过剩和较低的表面张力。只要主表面活性剂的浓度超过其cmc值，少量油溶性的不纯物就会溶入胶束内，例如，用下列各组乳化剂，皆可制得比较稳定的乳状液：十六烷基硫酸钠与胆甾醇，十二烷基硫酸钠与月桂醇，脂肪酸盐(水溶性)与脂肪酸等等。一般而言，混合乳化剂的特别是

其组成中有一部分是表面活性剂，另一部分是极性有机物(油溶性)，其分子中一般含有—OH，—NH_2，—COOH等能与其它分子形成氢键的基团。

混合乳化剂的两组分在界面上吸附后即形成"复合物"，定向排列较紧密，界面膜为一混合膜。如脂肪醇等本身不具有表面活性，但与一些表面活性剂混合使用，在乳状液的界面上形成有协同作用的"复合物"(图2－4－7)，因此，象脂肪醇这类的化合物也称为助乳化剂。



图 2－4－7 协同"复合物"在乳液界面形成的示意图

3. 液晶的形成

上一章已讨论过液体分子与表面活性剂分子之间弱的相互作用。研究结果表明：以芳香烃为油相的乳状液和以脂肪烃为油相的乳状液的稳定性明显不同。芳香烃乳状液形成簇，有对抗聚结作用的稳定性；而脂肪烃乳状液中无成簇现象，这种乳液对于聚结作用是不稳定的。Davies[16]计算了这类体系的静电作用力、界面张力和溶剂化作用，结果都不能解释实验所观察到稳定性的差别。Davies首先提出，由于液体分子和乳化剂之间的相互作用，在乳状液液滴的周围形成粘稠的液层。

1969年，Friberg等人[20]证实：在一定的乳化剂浓度范围内，随着乳化剂浓度的增加，乳状液的稳定性突然上升，在此浓度范围内，有第三相(液晶相)从乳状液中分离出来。液晶稳定作用的设想解释了芳香烃和脂肪烃乳状液稳定性的差别。由于芳香烃有较大的可极化性，更易倾向于形成憎液性的液晶结构。图2－4－8为它们的相图，阴影部分为液晶相区。通过X射线衍射和利用冷冻－蚀刻技术的电子显微镜观察，已证实这些液晶结构的存在。

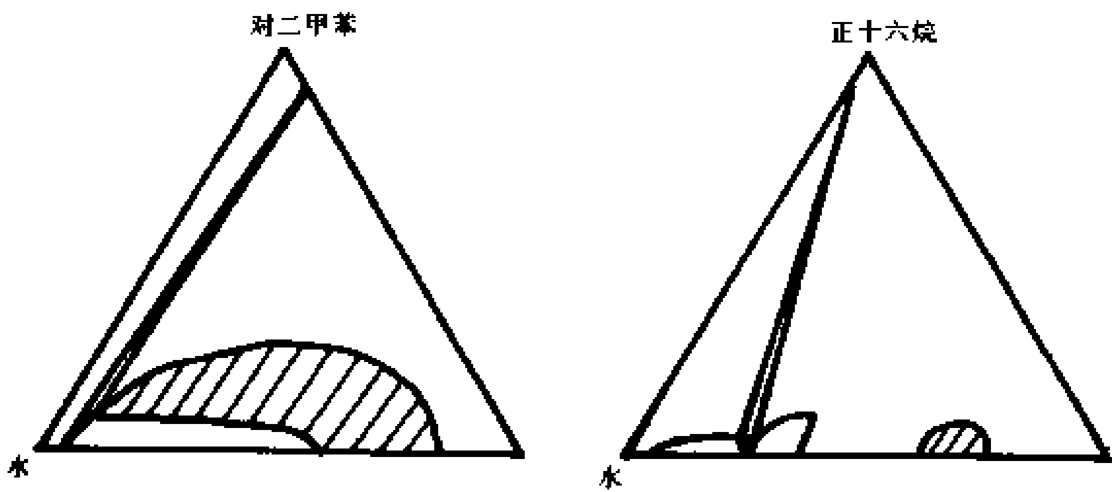


图 2－4－8 芳香烃倾向形成比脂肪烃更宽广的液晶组分范围(阴影部分)

典型的液晶结构包括六方相和反六方相、立方相、层状液晶和层状凝胶相。这些液晶的粘度是很高的。层状液晶和层状凝胶相具有假塑性的流变性质，它们是乳状液稳定作用最重要的液晶相。液晶形成使乳状液稳定，首先是液晶形成明显地降低在引起聚结的被分散油滴之间的范德华吸引力(至少降低20倍)，从而大大地减少液滴聚结的倾向。其次，当液晶形成时，水相的粘度至少要增加100倍，"粘"液晶相可延缓或阻止当聚结时界面膜变薄的过程。

液晶结构形成，及其有序结构中包住水和烷烃的能力与它们分子间相当弱的作用力有关。如图2－4－8所示，乳化剂与水形成一些液晶相，当加入对二甲苯时，层状相保留的水量从质量分数为40％增至质量分数为85％。另一方面，若加入脂肪烃，会使水含量的最大值减少。大多数液晶相是由两种液体组成的，在1：1乳状液中，乳化剂浓度质量分数约为70％，就是以形成质量分数为40％的液晶相。

W/O型乳状液液滴界面膜必须是十分坚固的，这类界面膜被认为是固体缩合型，它具有十分强的侧向分子间作用力，并相对于界面有规则的取向。由于W/O乳状液的水滴带有很少电荷或不带电荷，没有抵抗聚结的电位垒，所以，需要这类的膜。这类的膜必须有特别的强度，它主要是靠界面膜的机械强度防止W/O乳液中液滴的聚结，并使之在相邻液滴的频繁轰击下仍能保持不发生聚结。一般情况下，W/O乳液中水滴的形状为不规则的，而O/W乳液中油滴为球型。

(二) 聚结静电势垒的存在

根据乳化剂是否带电荷，对絮凝作用的处理是不同的。使用离子型乳化剂稳定的乳状液，可利用胶体稳定性的DLVO理论进行定量计算。DLVO理论是在1940年由四位学者(Deryain,Landau,Verwey和Overbeek等)独立发展的。DLVO理论提出了关于各种形状质点之间的相互吸引能与双电层排斥能的计算方法，并据此对憎液胶体的稳定性进行了定量处理。胶体质点之间存在着范德华吸引作用，而质点在相互接近时又因双电层重叠而产生排斥作用，胶体的稳定性就取决于质点之间吸引和排斥作用的相对大小。

质点之间的范德华吸引能V_A是涉及到偶极子的长程相互作用(包括取向力、诱导力和色散力)。表现为吸引力，V_A在整个范围均为负值，其大小与分子间距的6次方成反比。除少数的极性分子之外，对于大多数分子，色散相互作用力占支配地位。

带电的质点和双电层中的反离子作为一个整体是电中性的(图2－4－9)，因此，只要彼此的双电层尚未交联，两个带电质点之间并不存在静电排斥力。只有当质点接近到它们的双电层发生重叠，改变双电层的电势与电荷分布时，才产生排斥作用。设质点的静电排斥能为V_R，则质点之间总的相互作用能为：

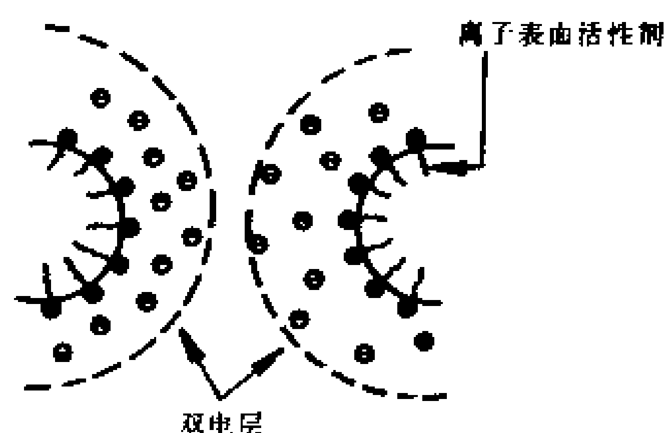


图 2－4－9 液滴形成双电层示意图

$$V_T = V_A + V_R \tag{4.8}$$

以V_T对质点距离作图，即可得总势能曲线。

由图2－4－10可看出，当油滴间距离逐渐减小时，V_R趋向一极限值，而V_A趋向于$-\infty$。由此可见，D值很小时，必定是吸引大于排斥，V_T为负值。当油滴之间距离增大时，V_R和V_A的数值都是下降，但V_R随距离增加而指数下降，因此，在D增大时，V_T也是负值，若距离再增大，V_T自然将趋于零。在中间范围内，即距离与双电层厚度同数量级时，V_R有可能超过V_A，从而V_T—D曲线出现峰值，即势垒。若势垒足够高，则可阻止质点相互接近，液滴不致于聚结。在某些情况下，V_R的数值也可能在所有距离内都小于V_A，若是这样，

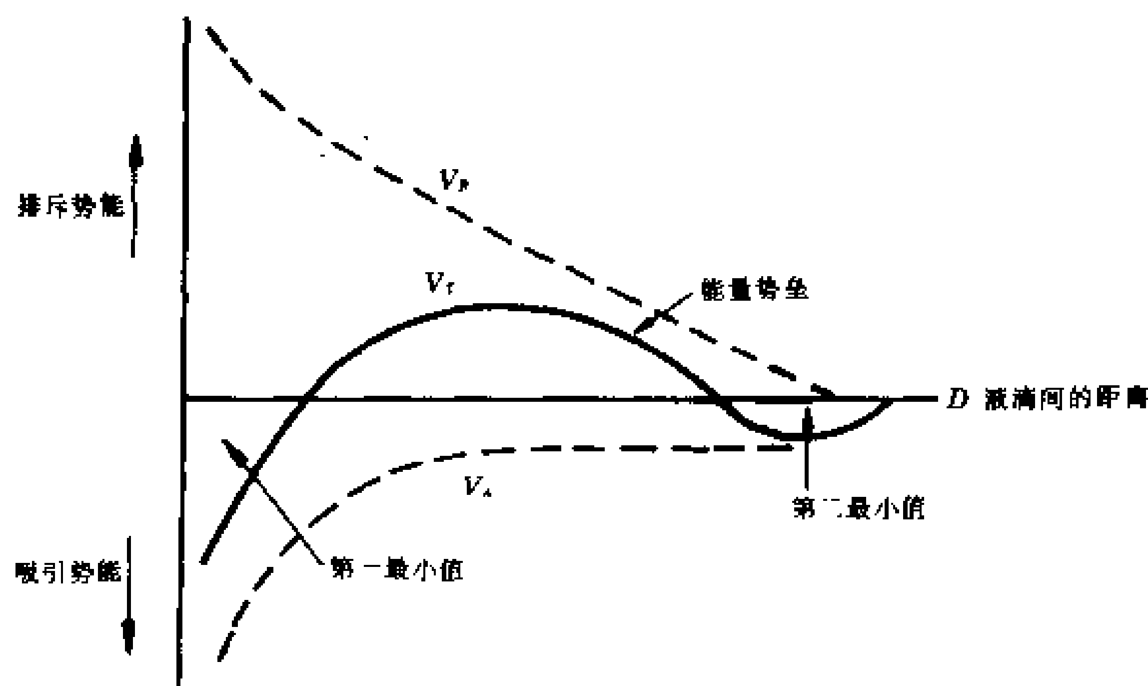


图 2-4-10　在油/水乳液中带相同电荷的油滴之间总势能与距离关系的示意图

V_T—D曲线不会出现峰值，能量势垒不存在，液滴的相互接近没有任何阻碍，液滴会很快地聚结。应注意到，在D很小时吸引大于排斥，若液滴之间相距极近时，由于电子云的相互作用而产生Born排斥能，总势能又急剧上升为正值。如图2-4-10所示，在距离很少与很大时各有一势能极小值出现，分别为主极小值和次极小值。在中等距离内，则可能出现势垒，势垒是否存在和势垒的大小是乳液稳定性的关键。

对于指出体系来说，V_A一般为定值。V_R随双电层κ值和Stern电势而改变，κ^{-1}通称为双电层的厚度，如果双电层被压缩，κ增大，液滴之间的排斥作用要在更短的距离上才能表现出来，κ值增加会使V_R减小，总势能曲线的势垒也随之减少，乳液稳定性会下降。Stern电势变化的影响也类似，双电层Stern电势升高，总势能曲线的势垒增大。离子表面活性剂的加入，被吸附在油/水界面上，使油/水界面两边的电势分布发生变化，在离子表面活性剂不存在时，双电层的电势差大部分在油相区域；加入离子表面活性剂后，由于偶极子的存在，在水相区域边界附近出现表面电势跃变(图2-4-11)。双电层的厚度越大以及表面电势越大，则油滴间防止絮凝的排斥越有效，乳液越稳定。

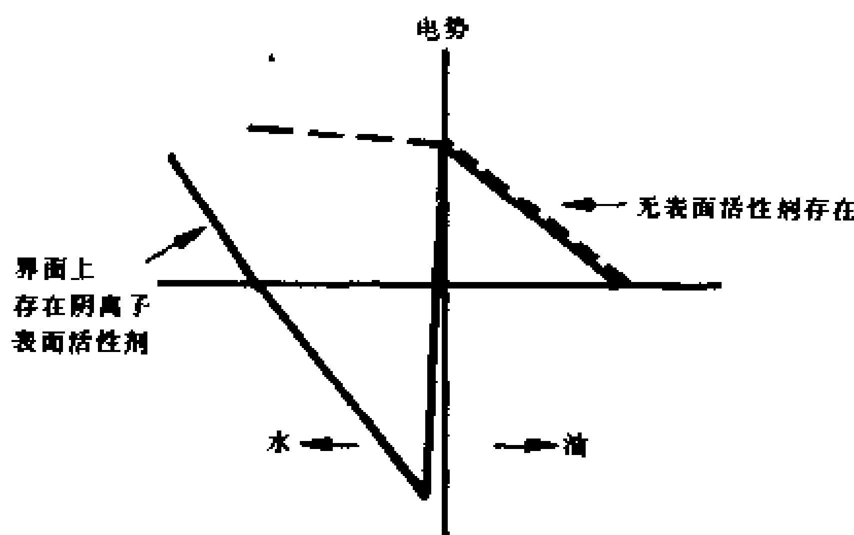


图 2-4-11　由于离子表面活性剂的吸附，双电层附近电势的变化

DLVO理论主要用于解释憎液胶体的稳定性，O/W乳液与憎液胶体之间性质存在差别，界面吸附了离子表面活性剂，具有一定的厚度，液滴间的静电排斥作用更复杂。DLVO

理论只适用于离子表面活性剂稳定的乳状液，即只限于靠静电作用稳定的体系。即使这类体系，也还有不少实验事实无法用目前的理论解释。

(三) 位阻稳定作用

位阻稳定作用(Steric Stabilization)(也称空间稳定作用)是指分散液或乳状液的不连续相表面吸附高分子聚合物，形成高分子吸附层阻止分散粒子或液滴间的聚结，使分散液或乳状液稳定的作用。在讨论水溶性聚合物的性质时(第一篇第四章)，已阐述过聚合物分子在溶液的形态及其在界面上的吸附作用和位阻稳定作用。如上所述，聚合物分子吸附在固体界面上呈“列车”(或称链轨)、套环(或称链环)和尾巴(或称链尾)三种形式(第一篇图1－4－6)。这种类型的吸附是会对被分散的固体或乳状液的液滴起到位阻稳定作用。

Tadros[15]和Lochhead[16]利用势能图(图2－4－12)表示各种不同的相互作用对位阻稳定作用的贡献。图2－4－12可看作Gibbs自由能—液滴间距离的关系图。$G<0$相当于液滴间为吸引力，$G>0$相当于液滴间为排斥力。液滴间的范德华力总是吸引力，随液滴间距离减小而增加。所有位阻稳定作用都引起液滴间的排斥作用。如图2－4－12所示，当液滴相互接近，约在17nm距离时，渗透排斥力首先起作用。当聚合物的链段重叠和混合时，液滴之间聚合物的浓度增加，溶剂通过渗透压差的作用，流入液滴之间的空间，将液滴推开，这作用称为渗透排斥作用。其余相互作用开始的距离为：链尾－链尾相互作用约为15nm，聚合物层的压缩作用约为14nm，链环的相互重叠作用只在小于10nm近的距离内发生。

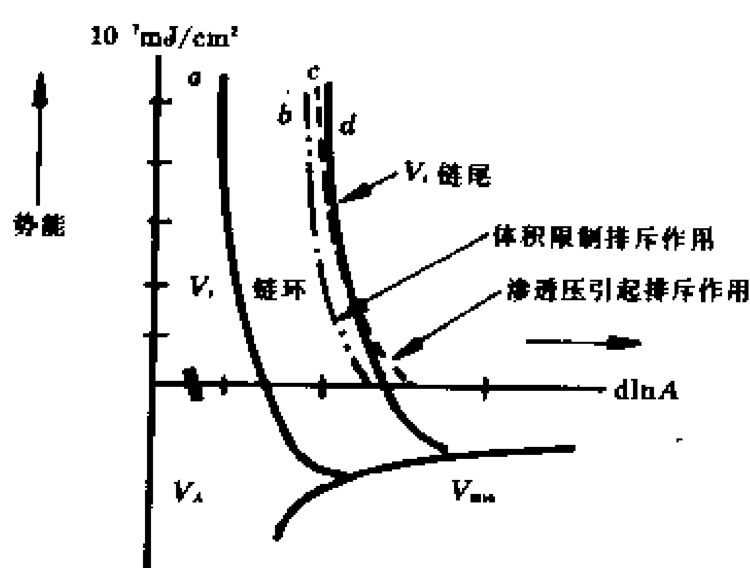


图 2－4－12 吸附物链尾和链环两平板之间的总相互作用能的变化

被吸附的聚合物分子的形状决定上述的哪一种或多种作用对位阻稳定作用的贡献较大。聚合物的链长(相对分子质量)、链中每个统计单元长度、链的柔软性、支链和嵌链共聚物、聚合物链与溶剂的相互作用等因素对位阻稳定作用都有不同程度的影响。

(四) 连续相的粘度、两相密度差、液滴大小和分布

连续相的粘度η增加，使液滴的扩散系数D下降，对于球型液滴：

$$D=\frac{kT}{b\pi\eta a} \tag{4.9}$$

式中，k是Boltzman常数，T是绝对温度，a是液滴半径。

当扩散系数D下降时，液滴的碰撞频率和聚结速度下降。随着被分散的液滴数目增加，外相的粘度增大，一般说来，浓的乳状液较稀的乳状液稳定。为此，可添加一些天然或合成的增稠剂，增加乳状液外相的粘度，使乳状液稳定。水、油和乳化剂组成的体系，在某一浓度范围，可能形成液晶中间相，粘度增大得较多，使乳状液的稳定性大大地增加。常用的增稠剂多为水溶性聚合物，聚合物分子在界面上的吸附形成比较坚固的界面膜和具有位阻稳定作用。

在O/W乳状液中，油滴比较轻，它会向表面迁移。在重力作用下，由于两相密度差也会导致乳状液分层。球型液滴沉降速度v可用Stockes定律描述：

$$v=\frac{2a^2(\rho_D-\rho_C)g}{9\eta} \tag{4.10}$$

式中，v是液滴沉降或上升的速度，a是液滴的半径，ρ_D是液滴的密度，ρ_C是连续相的密度，g是重力加速度，η是连续相的粘度。

综合(4.9)和(4.10)两式，粘度增加，扩散系数减小，沉降速度下降，这都有利于乳状液稳定性的增加。两相密度差(即$\rho_D-\rho_C$)减小，沉降速度下降，这也有利于乳状液的稳定。液滴大小的影响较复杂，$D\propto 1/a$，而$v\propto a^2$，a的大小对D和v的影响是相反的。大量实验结果表明，液滴越小，乳状液越稳定；液滴大小分布均匀的乳状液较具有相同平均粒径的宽分布的乳状液稳定。

(五) 相体积比

乳状液的被分散相体积增加，界面膜越来越膨胀，才可把被分散相包围住，界面膜变薄，体系的不稳定性增加。若被分散相的体积增加到超过连续相的体积，O/W或W/O型乳状液会越来越不如与其反相的乳状液(即W/O或O/W型乳状液)稳定，除非乳化剂的亲水－亲油平衡值限制该体系只能形成某一种类型的乳状液，否则，乳状液就会发生变型。

(六) 温度的影响

温度变化会引起乳状液一些性质和状态的变化，其中包括：两相间的界面张力，界面膜的性质和粘度，乳化剂在两相的相对溶解度，液相的蒸汽压和粘度，被分散粒子的热运动等。因而，温度的变化对乳状液的稳定性有很大的影响，它可能会使乳状液变型或引起破乳。乳化剂的溶解度随温度变化，乳状液的稳定性也随之改变。在接近乳化体系的相转变温度时，乳化剂发挥最大的功效。任何危及界面的因素都会使乳液的稳定性下降，如温度上升，蒸汽压升高，分子蒸发，分子的蒸汽流通过界面都会使乳状液稳定性降低。

(七) 固体的稳定作用

固体粉末可起着乳化剂的作用，使乳状液稳定，如蒙脱土、二氧化硅、金属氢氧化物等粉末可稳定O/W乳状液；石墨、炭黑等可稳定W/O型乳状液。显然，这是由于聚集于界面粉末形成了坚固、稳定的界面膜，使乳状液稳定。

综上所述，影响乳状液稳定性的因素是复杂的，对于具体的乳状液体系要作具体分析，并不是所有这些因素在同一个具体的乳状液实例中都存在，更不能说各种因素同样重要。根据大量实践结果分析，上述各种因素中，界面膜的形成与其膜强度是乳状液稳定性的主要影响因素。对于离子表面活性剂作乳化剂的乳状液，双电层排斥作用是重要的稳定因素；对于应用非离子表面活性剂和高分子表面活性剂作乳化剂的体系，位阻稳定作用和液晶形成是重要的稳定因素。

第三节　乳化剂的选择[1,3,4,21~23]

制备高质量的乳状液最重要的问题是从数千种表面活性剂中选择在某一温度下适用于该体系的乳化剂。一般而论，用作乳化剂的表面活性剂应满足：(a) 在所应用的体系中具

有较好的表面活性，产生低的界面张力。这就意味着，该表面活性剂有趋集于界面的倾向，而不留存于界面两边的体相中。因而，要求表面活性剂的亲水和亲油基部分有恰当的平衡，这样使两体相的结构产生不等程度的变形。在任何一体相中有过大的溶解性都是不利的。(b) 在界面上必须通过自身的吸附或其它被吸附的分子形成相当结实的吸附膜。从分子结构的要求而言，界面上的分子之间有较大的侧向相互作用力。这就意味着，在O/W型乳状液中，界面膜上的亲油基应有较强的侧向相互作用；在W/O型乳状液中，界面膜上的亲水基有较强的侧向相互作用。(c)表面活性剂必须能以一定的速度迁移至界面，使乳化过程中体系的界面张力能及时降至较低值。因为一种特定的表面活性剂向界面迁移的速度是可改变的，这取决于在乳化前乳化剂添加于油相或水相中而异，所以，其乳化行为常常与此有关。

根据上述讨论，从乳化剂的亲水－亲油性平衡的角度，可确定下列选择乳化剂的一般原则：(a)油溶性的乳化剂倾向形成W/O型乳状液。(b) 油溶性的表面活性剂与水溶性表面活性剂的混合物产生的乳状液的质量和稳定性都优于单一表面活性剂产生的乳状液。(c) 油相的极性越大，乳化剂应是更亲水的；被乳化的油越是非极性，乳化剂应是更亲油的。

在实际应用，化妆品和其它日化制品的乳状液是较复杂，这些乳状液的配制，除了按照上述的一般原则，从亲水－亲油平衡、界面膜吸附等物理化学原理选择乳化剂外，作为乳状液的最终产品还应该考虑下列性质：如乳状液的类型(O/W或W/O型)，原料和添加剂与乳化剂的配位性，感观性质(消费者认可的性质，如油腻、润滑和柔软等肤感)，物理性质(如粘度、涂抹分散性、触变性和吸收快慢等)，香气和经济成本，产品对皮肤的刺激性和使用的安全性等。

乳化剂的选择和乳状液的制备在一定程度上仍主要依赖于实践经验，但自1949年Griffin发表题为“表面活性剂按HLB分类”的论文后，不少研究工作者对乳化剂结构和性能的关系，乳化剂的选择等提出了不少的半经验的方法。其中最常见的有亲水－亲油平衡法(Hydrophilic－Lipophilic Balance，简称HLB)，相转变温度法(Phase Inversion Temperature，简称PIT)和最大加溶作用法。

一、HLB 法

表面活性剂的分子都是两亲性分子，含有亲水基团与亲油基团。不同乳化剂分子中的亲水和亲油基团的大小和强度均不同。Griffin在总结前人大量实验的基础上提出：各种表面活性剂的亲水亲油性质都可用一个HLB值(即亲水－亲油平衡值)表示。HLB值是分子中亲水和亲油的这两个相反基的大小和力量的平衡，对于这些基团的实际亲和力平衡的结果，都指定一个数字表示，以表示分子内部平衡后整个分子的综合倾向是亲油还是亲水，以及其亲和的程度，这就是HLB值。

现在表面活性剂的HLB值，均以石蜡的HLB＝0，油酸的HLB＝1，油酸钾的HLB＝20，十二烷基硫酸钠的HLB＝40作为标准。其它表面活性剂的HLB值通过乳化实验对比乳化效果，分别确定其HLB值，处于0～40之间。现在也可通过有关理论或一些半经验公式计算。非离子表面活性剂的HLB值处于1～20之间，阴离子及阳离子表面活性剂

的HLB值，则为1～40。表2－4－2中列出部分典型表面活性剂的HLB值，大多数为通用商品，不同商品牌号的同一种表面活性剂，由于油脂原料来源和相对分子质量分布不同做成的HLB值有差别，为了更准确认证某一种表面活性剂，表中也列出美国化学文摘登录号(CAS registry number)。

表 2－4－2　　一些表面活性剂的HLB值

表面活性剂和CAS登录号	类型①	HLB
油酸(112－80－1)	N	1.0
羊毛脂醇(61788－49－6)	N	1.0
乙酰化蔗糖双酯	N	1.0
乙二醇硬脂酸双酯(627－83－8)	N	1.3
乙酰化单甘油酯	N	1.5
失水山梨醇三油酸酯(26266－58－6)	N	1.8
甘油双油酸酯(25637－84－7)	N	1.8
失水山梨醇三硬脂酸酯(26658－19－5)	N	2.1
乙二醇单硬脂酸酯(111－60－4)	N	2.9
蔗糖双硬脂酸酯(27195－16－0)	N	3.0
十甘油十油酸酯(11094－60－3)	N	3.0
丙二醇单硬脂酸酯(1323－39－3)	N	3.4
甘油单油酸酯(25496－72－4)	N	3.4
二甘油倍半油酸酯	N	3.5
失水山梨醇倍半油酸酯(8007－43－0)	N	3.7
甘油单硬脂酸酯(31566－31－1)	N	3.8
乙酰化单甘油酯(硬脂酸酯)	N	3.8
十甘油八油酸酯(66734－10－9)	N	4.0
失水山梨醇单油酸酯(1333－68－2)	N	4.3
丙二醇单月桂酸酯(10108－22－2)	N	4.5
高相对分子质量脂肪胺混合物	C	4.5
POE(1.5)壬基酚醚(9016－45－9)	N	4.6
失水山梨醇单硬脂酸酯(1338－41－6)	N	4.7
POE(2)油醇醚(25190－05－0)	N	4.9
POE(2)硬脂醇醚(9005－00－5)	N	4.9
POE山梨醇蜂蜡衍生物	N	5.0
PEG200双硬脂酸酯(9005－08－7)	N	5.0
硬脂酰乳酰乳酸钙(5793－94－2)	A	5.1
甘油单月桂酸酯(27215－38－9)	N	5.2
POE(2)辛醇醚(27252－75－1)	N	5.3
o－硬脂酰乳酸钠(18200－72－1)	A	5.7
十甘油四油酸酯	N	6.0
PEG300双月桂酸酯(9005－02－1)	N	6.3
失水山梨醇单棕榈酸酯(26266－57－9)	N	6.7
N,*N*－二甲基硬脂酰胺(3886－90－6)	N	7.0
PEG400双硬脂酸酯(9005－08－7)	N	7.2
高相对分子质量胺类的混合物	C	7.5
POE(5)羊毛脂醇(醚)(61790－91－6)	N	7.7
直链醇聚乙二醇醚	N	7.7
POE辛基酚醚(9002－93－1)	N	7.8
豆油卵磷脂(8020－84－6)	N	8.0
二乙酰化酒石酸单甘油酯	N	8.0
POE(4)硬脂酸(单酯)(9004－99－3)	N	8.0
硬脂酰乳酰乳酸钠(18200－72－1)	A	8.3
POE(4)壬基酚醚(9016－45－9)	N	8.9
十二烷基苯磺酸钙(26264－06－2)	A	9
羊毛脂肪酸异丙酯	N	9.0
POE(4)十三烷醇醚(24938－91－8)	N	9.3
POE(4)月桂醇醚(9002－92－0)	N	9.5
POP/POE缩合物	N	9.5
POE(5)失水山梨醇单油酸酯(9005－65－6)	N	10.0
POE(40)失水山梨醇六油酸酯(9011－29－4)	N	10.2
PEG400二月桂酸酯(9005－02－1)	N	10.4
PEG(5)壬基酚醚(9016－45－9)	N	10.5
POE(20)失水山梨醇三硬脂酸酯(9005－71－4)	N	10.5
POE/POE缩合物(9003－11－6)	N	10.6
POE(6)壬基酚醚(9016－45－9)	N	10.9

续表

表面活性剂和CAS登录号	类型①	HLB	表面活性剂和CAS登录号	类型①	HLB
甘油单硬脂酸酯－自乳化型(31566－31－1)	A	11.0	蔗糖单月桂酸酯(25339－99－5)	N	15.0
POE(20)羊毛脂(醚和酯)	N	11.0	乙酰化POE(9)羊毛脂(68784－35－0)	N	15.0
POE(20)失水山梨醇三油酸酯(9005－70－3)	N	11.0	POE(20)硬脂醇醚(9005－00－9)	N	15.3
POE(50)山梨醇六油酸酯(9011－29－4)	N	11.4	PEG1000单油酸酯(9004－96－0)	N	15.4
POE(6)十三烷醇醚(24938－91－8)	N	11.4	POE(20)牛油脂肪胺(61790－82－7)	C	15.5
PEG 400单硬脂酸酯(9004－99－3)	N	11.7	POE(20)失水山梨醇单棕榈酸酯(9005－66－7)	N	15.6
烷基芳香基磺酸钠	A	11.7	POE(20)十六醇醚(9004－95－9)	N	15.7
三乙醇胺油酸皂(2717－15－9)	A	12	POE(25)丙二醇单硬脂酸酯(37231－60－0)	N	16.0
POE(8)壬基酚醚(9016－45－9)	N	12.3	POE(20)壬基酚醚(9016－45－9)	N	16.0
POE(10)硬脂醇醚(9005－00－9)	N	12.4	POE(1000)单月桂酸酯(9004－81－3)	N	16.5
POE(8)十三烷基醇醚(24938－91－8)	N	12.7	POP/POE缩合物	N	16.8
POP/POE缩合物	N	12.7	POE(20)失水山梨醇单月桂酸酯(9005－64－5)	N	16.9
POE(8)月桂酸单酯(9004－81－3)	N	12.8	POE(23)月桂醇醚(9002－92－0)	N	16.9
POE(10)十六醇醚(9004－95－9)	N	12.9	POE(40)硬脂酸单酯(9004－99－3)	N	16.9
乙酰化POE(10)羊毛脂	N	13.0	POE(50)羊毛脂(醚和酯)(61790－81－6)	N	17.0
POE(20)甘油单硬脂酸酯(53195－79－2)	N	13.1	POE(25)豆油甾醇(68648－64－6)	N	17.0
PEG400单月桂酸酯(9004－81－3)	N	13.1	POE(30)壬基酚醚(9016－45－9)	N	17.1
POE(16)羊毛脂醇(醚)(61790－81－6)	N	13.2	PEG4000二硬脂酸酯(9005－08－7)	N	17.3
POE(4)失水山梨醇单月桂酸酯(9005－64－5)	N	13.3	POE(50)硬脂酸单酯(9004－99－3)	N	17.9
POE(10)壬基酚醚(9016－45－9)	N	13.3	油酸钠(143－91－1)	A	18.0
POE(15)牛油脂肪酸(醚)	N	13.4	POE(70)二壬基酚醚(9014－93－1)	N	18.0
POE(10)辛基酚醚(9002－93－1)	N	13.6	POE(20)蓖麻油(醚和酯)(61791－12－6)	N	18.0
PEG 600单硬脂酸酯(9004－99－3)	N	13.6	POP/POE缩合物	N	18.7
POP/POE缩合物	N	13.8	油酸钾(143－18－0)	A	20
叔胺：POE脂肪胺	C	13.9	*N*－十六烷基－*N*－乙基吗啉乙基硫酸酯 (w=35%)(78－21－7)	C	30
POE(24)胆甾醇(27321－96－6)	N	14.0	月桂醇硫酸酯铵盐(2235－54－3)	C	30
POE(14)壬基酚醚(9016－45－9)	N	14.4	月桂醇硫酸酯三乙醇胺盐(139－96－8)	A	34
POE(12)月桂醇醚(9002－92－0)	N	14.5	烷基硫酸酯钠盐	A	40
POE(20)失水山梨醇单硬脂酸酯(9005－67－8)	N	14.9			

注：① *N*代表非离子表面活性剂，*A*代表阴离子表面活性剂，*C*代表阳离子表面活性剂

② POE＝聚氧乙烯，POP＝聚氧丙烯，PEG＝聚乙二醇

(一) 按HLB值将表面活性剂分类

根据长期实验的经验，可得出一个HLB值的大致范围和应用性质的关系(表2－4－3)，据此可将表面活性剂按HLB值大小进行分类。尽管这都是一种经验的估计，实际上，在具体问题上也往往出现较大的偏离，但它可以大大地节省时间，按预期的性能，根据HLB值选择乳化剂、润湿剂、洗涤剂和增溶剂等。由表2－4－3可知，只有HLB值在3～6的表面活性剂才适用作W/O乳化剂，在8～18之间的宜作O/W乳化剂。

表 2-4-3　　HLB值及其应用

HLB范围	用　途
3～6	W/O乳化剂
7～9	润湿剂
8～18	O/W乳化剂
13～15	洗涤剂
15～18	加溶剂

HLB值只能在配制乳液时，确定所形成的乳液类型，不能说明乳化能力的大小。增加乳化剂的用量，则乳化能力增加，达到某一点后，增加用量也不能再增强乳化作用。过量的乳化剂对皮肤的刺激作用增大，引起乳液的不稳定。

(二) HLB值的加和性

在实际配方中，往往使用两种或两种以上的乳化剂，不同HLB值的乳化剂的结合使用，其混合后的HLB值等于组成混合物各种乳化剂的加权平均值，即

$$HLB_{混}=HLB_a\cdot A\%+HLB_b\cdot B\% \qquad (4.11)$$

式中，$HLB_{混}$、HLB_a和HLB_b分别为混合体系、表面活性剂a和b的HLB值。$A\%$和$B\%$分别为a和b表面活性剂在混合物中所占的质量分数。例如50％Span－20(HLB＝8.6)与50％Tween－20(HLB＝16.7)组成的混合表面活性剂，此混合物的HLB值＝8.6×50％＋16.7×50％＝12.7。式4.11只适用于非离子表面活性剂，而不适用于阴离子表面活性剂。

(三) 油相所需的HLB值

对于指定的油－水体系，存在一个最佳HLB值，乳化剂的HLB为此值时乳化效果最好。此HLB值可利用一对已知HLB值的乳化剂，一个亲水，另一个亲油。将两者按不同比例混合，用混合乳化剂制备一系列乳状液，找出乳化效果最好的混合乳化剂，其HLB值便是该油/水体系所需的HLB值。乳化一定油相需要一定的HLB值，即称为此种油所需的HLB值。表2－4－4列出各种油所需的HLB值。

表 2-4-4　　乳化各种油所需的HLB值

油相(CAS登录号)	HLB值	油相(CAS登录号)	HLB值
O/W型乳状液			
脂肪酸类		酯类	
二聚酸(61788－894)	14	乙酸癸酯(112－30－1)	11
月桂酸(143－07－7)	16	苯甲酸乙酯(93－89－0)	13
亚油酸(60－33－3)	16	肉豆蔻酸异丙酯(110－27－0)	12

续表

油相(CAS登录号)	HLB值	油相(CAS登录号)	HLB值
油酸(112-80-11)	17	棕榈酸异丙酯(142-91-6)	12
蓖麻油酸(141-22-0)	16	邻苯二甲酸二异辛酯(27554-26-3)	13
硬脂酸(57-11-4)	17	磷酸三甲苯酯(1330-78-1)	17
异硬脂酸(2724-58-5)	15～16	己二酸二异丙酯(1330-20-7)	14
脂肪醇类		硬脂酸丁酯(123-95-5)	11
癸醇(25339-17-7)	15	羊毛酸二异丙酯	9
异癸醇(25339-17-7)	14	甘油单硬脂酸酯(31566-31-1)	13
月桂醇(112-53-8)	14	硅油类	
十三烷醇(112-70-9)	14	二甲基硅氧烷(9016-00-6)	9
十六醇(36653-82-4)	12～16	甲基苯基硅烷(42557-10-8)	7
硬脂醇(112-92-5)	15～16	甲基硅烷(9076-37-3)	11
油醇(143-28-2)	14	环状硅氧烷	7～8
油和脂类			
煤油(8008-20-6)	12	菜籽油(8002-13-9)	7
矿物油(芳烃)(8012-95-1)	12	松油(8002-09-3)	16
矿物油(烷烃)(8012-95-1)	10	藏花油	7
凡士林(8009-03-8)	7～8	豆油(8001-22-7)	6
棕榈油	7	貂油(8023-74-3)	5～9
溶剂油(8030-30-6)	14	蓖麻油(8001-79-4)	14
石脑油(8030-30-6)	14	玉米油(8001-30-7)	8
霍霍巴油	6～7	棉籽油(8001-29-4)	6
羊毛油(8006-54-0)	9	牛脂(61789-97-7)	6
可可脂	6	鲱油(8002-50-4)	12
猪脂(61789-99-9)	5	无水羊毛脂(8006-54-1)	10～12
蜡类			
石蜡(8002-74-2)	10	蜂蜡(8012-89-3)	9～12
聚乙烯蜡(9002-88-4)	15	微晶蜡(地蜡)	8～10
聚乙烯(四聚体)(9003-97-0)	14	氯化石蜡(8029-29-8)	12～14
苯乙烯(8002-13-9)	15	巴西棕榈蜡(8015-86-9)	15
其他类化合物			
苯(71-43-2)	15	二异丙基苯(25321-09-9)	15
甲苯(108-88-3)	15	环己烷(110-82-7)	15
溴苯(123-95-5)	11	萘烷(91-17-8)	15
氯苯(108-90-7)	13	壬基酚(25154-52-3)	14
硝基苯(98-53-3)	13	苄腈(100-47-0)	14
o-二氯苯(95-50-1)	13	乙基苯胺(103-69-5)	13
三氯三氟乙烷(76-13-1)	14	1,3,3-三甲基-1,4-桥亚甲基-2-环己酮(葑酮,1196-79-5)	12
聚氧丙烯脂肪醚(25231-24-4)(Arlamol E)	7	月桂胺(124-22-1)	12
苯乙酮(98-86-2)	14		
四氯化碳(56-23-5)	16		

续表

油相(CAS登录号)	HLB值	油相(CAS登录号)	HLB值
W/O型乳状液			
汽油(86290-81-5)	7	矿物油(8012-95-1)	4~6
煤油(8008-20-6)	6	硬脂醇(112-92-5)	7
蜂蜡(8012-89-3)	4~6	石蜡(8002-74-2)	4
硬脂酸(57-11-4)	6	羊毛脂(8006-54-1)	8
棉籽油(8001-29-4)	5	凡士林(8009-03-8)	4~5

(四) HLB值的计算

自从1949年Griffin提出HLB值以来，众多的研究工作者通过试验，探求表面活性剂各种物理性能与HLB值之间的关系，将已知表面活性剂的HLB值与其测定的物化性能数值之间的相互依存关系用一个关系式或方程式表示之，推导出一些经验公式，现介绍如下：

1. Griffin计算公式

对于非离子表面活性剂，Griffin曾导出HLB值的计算公式。对于多数多元醇脂肪酸酯，可使用下式：

$$\mathrm{HLB}=20(1-\frac{S}{A}) \tag{4.12}$$

式中，S为酯的皂化数，A为酸的酸值。例如：

甘油硬酯酸单酯(GMS)，$S=161$，$A=198$

$$\mathrm{HLB}值=20(1-\frac{161}{198})=3.8$$

聚乙二醇硬脂酸单酯，$S=164$，$A=197$

$$\mathrm{HLB}值=20(1-\frac{164}{197})=3.4$$

聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯(吐温-20)$S=158$，$A=276$

$$\mathrm{HLB}值=20(1-\frac{158}{276})=8.6$$

失水山梨醇单月桂酸酯(司盘-20)，$S=45.0$，$A=276$

$$\mathrm{HLB}值=20(1-\frac{45}{276})=16.7$$

若非离子表面活性剂中含有环氧乙烷基团，则可采取下式计算：

$$\mathrm{HLB}=(E+P)/5 \tag{4.13}$$

式中，E为含环氧乙环(C_2H_2O)的质量百分数，P为多元醇的质量百分数。此式主要用于蜂蜡和羊毛脂等衍生物，这类衍生物酸值无一定，皂化数不易测定，用式4.12较方便，例如聚氧乙烯失水山梨醇羊毛脂的衍生物（如商品名Atlas-1441)，$E=65.1$，$P=6.7$，HLB值$=(65.1+6.7)/5=14$。

对于只有聚氧乙烯$-\!(C_2H_4O)\!-_n$为亲水基的酯或醚类，可用下式：

$$HLB=E/5$$

式中，E为含$-(C_2H_4O)-$基的质量百分数。例如，POE－10月桂醇醚，总相对分子质量M_r = 625，10个POE相对分子质量=44×10=400，E=440/625=70.4%，HLB值=70.4/5=14.1。

Griffin经验公式(4.11～4.13)只适用于非离子表面活性剂，不适用于离子表面活性剂，含氮或硫的表面活性剂和聚氧乙烯 聚氧丙烯嵌链的聚合物。这些表面活性剂的HLB值只能用实验测定。

2. 川上的计算公式

在1953年，日本川上参照溶液酸度标尺，溶液中性时pH=7类似的方法来推算HLB值。先假设非离子表面活性剂的亲油性部分与亲水性部分的相对分子质量相等时，HLB值为7。其亲水性或亲油性，则完全视两部分的相对分子质量而定。设表面活性剂相对分子质量为M，而亲油性基团的相对分子质量为M_o，亲水性基团的相对分子质量为M_w，则$M=M_o+M_w$。

设定：$M_o=M_w$　　　　HLB=7

$M_w/M_o=4$　　　　HLB=14

$M_w/M_o=1/4$　　　　HLB=0

为满足上列的假设，提出如下HLB值计算公式：

$$HLB=7+11.7\ \log(\frac{M_w}{M_o}) \tag{4.14}$$

式4.14适用于一般EO加成物，如聚氧乙烯脂肪醇醚。式4.14计算结果与Griffin公式计算结果相当接近。

临界胶团浓度(cmc)是表面活性剂的重要参数。川上等人把cmc值与HLB联系起来，推导出如下公式：

$$HLB=7+4.02\ \log(\frac{1}{cmc}) \tag{4.15}$$

式中，cmc为表面活性剂的临界胶团浓度，可由文献或手册中查出。例如脂肪酸钠的cmc=0.0001mol/L，则HLB=23。式4.15可适用于阴离子和阳离子表面活性剂。

3. Davies的计算方式

Davies把表面活性剂结构分解为一些基团，每个基团对HLB值均有确定的贡献，将HLB值作为结构因子的总和来处理。由已知实验结果可得出各种基团的HLB数值，称其为HLB基团数。一些HLB基团数列于表2－4－5中。将HLB基团数代入下式，即可计算出表面活性剂的HLB值：

$$HLB=7+\sum 亲水的基团数-\sum 亲油的基团数 \tag{4.16}$$

对于一般表面活性剂，其亲油基为碳氢链，故$\sum$亲油的基团数可写成$0.475m$(m为亲油基的碳原子数)。对于亲水基相同的表面活性剂同系物，式4.16可写为：

$$HLB=a-0.475m \tag{4.17}$$

式中，a为常数。而对于此类同系物，胶团形成浓度(cmc)与直链的碳原子数m有直线关系式：

$$\lg cmc=A+B_m$$

表 2-4-5　　一些基团的HLB基团数[23]

亲水基的基团数		亲油基的基团数	
SO_4Na	+38.7	CH_3—	−0.475
—COOK	+21.1	—CH_2—	−0.475
—COONa	+19.1	CH=	−0.475
—SO_3Na	+11.0	—CH<	−0.475
—N(叔胺)	+9.4	CF_3—	−0.870
—COO—(酯)	+2.4	CF_2—	−0.870
酯(失水山梨醇)	+6.8		
COOH	+2.1	C_6H_5—	−1.662
OH(自由)	+1.9	($CH_2CH_2CH_2O$)	−0.15
—OH(失水山梨醇)	+0.5	(CH_2CHO) $\vert$ CH_3	−0.15
—O—(醚)	+1.3		
(CH_2CH_2O)	+3.3		

式中，A和B为常数，上式与式4.17结合，可求得HLB值与cmc的关系，得下列通式：

$$\lg cmc = C + (HLB)/1 + K_0 \tag{4.18}$$

式中，对于同系物，C和K_0为常数。

Lin等人用上述处理方法，得出一些离子表面活性剂同系物的cmc与HLB值的经验关系式：

RSO_3Na(35℃)　　$\lg cmc = -8.28 + 0.510(HLB)$

$RCOONa$(25℃)　　$\lg cmc = -16.33 + 0.718(HLB)$

$ROSO_3Na$　　$\lg cmc = -26.96 + 0.621(HLB)$

McGowan和Sowada[23]以原子体积数据为基础，计算了近30种亲油基和30多种亲水基的结构单元的HLB基团数(表2－4－6和表2－4－7)。应用这些数值，只要对表面活性剂的化学结构有所了解，就可方便计算出HLB值。尽管这种计算方法仍是经验的，但使用较方便。

表 2-4-6　　一些亲油基的HLB基团数的计算值

结构单元	HLB基团数	结构单元	HLB基团数
C_1: CH_3—	−0.658	C_1: —CI_2—	−2.215
—CH_2	−0.475	—CI=	−1.273
—CH=	−0.402	—CI<	−1.162
—CH<	−0.295	C_4: $CH_3CH_2CH_2CH_2$—	−2.083
—CF_2—	−0.593	$(CH_3)_2CHCH_2$—	−2.083
—CF=	−0.462	$(CH_3)_3C$—	−2.083
—CF<	−0.351	C_{12}: $CH_3(CH_2)_{11}$—	−5.883
CCl_2—	−1.339	C_6: 苯基C_6H_5—	−2.231
—CCl=	−0.815	亚苯基—C_6H_4—	−2.048
CCl<	−0.704	环己基C_6H_{11}—	−2.666
—CBr_2—	−1.654	亚环己基—C_6H_{10}—	−2.483
CBr=	−0.992	C_{10}: 萘基$C_{10}H_7$—	−3.475
—CBr<	−0.882	亚萘基—$C_{10}H_6$—	−3.292

表 2-4-7　　一些亲水基的HLB基团数的计算值

结构单元	HLB基团数	结构单元	HLB基团数
$-OSO_3$	+12.05	$CONH_2$	+1.953
$-SO_3$	+12.25	—CONH—	+2.136
SO_2	+12.44	—CON<	+2.319
—COO	+12.66	$CON(CH_3)_2$	+1.003
$-N(CH_3)_2O$	+13.38	$-CON(CH_2CH_2OH)_2$	+2.658
—COO—(酯)	+2.28	—CHCOO（NH_3）	+4.280
$COOCH_3$	+1.62	$-N(CH_3)_2^+-CH_2COO$	+3.110
$-COOC_2H_5$	+1.14	>N^+<（季铵）	+9.40
—COOH	+2.09	>N—（叔胺）	+9.18
—OH(自由)	+1.12	>N —H	+9.11
—O—(醚)	+1.30	>N—H	+8.89
$-OCH_3$(醚)	+0.644	>N^+<H H	+8.81
$-OC_2H_5$(醚)	+0.170	NH_2	+8.59
$-(CH_2CH_2O)-$	+0.353	$-NH_3^-$	+8.52
$-(CH_2CH_2CH_2O)-$	−0.122	$-N(CH_3)_2$	+7.53
$-(CH_2CHO)-CH_3$	−0.122	$-N^+(CH_3)_3$	+6.98
>C=O	+0.972	$C_5H_5N^+$—（吡啶）	+6.84

(五) HLB值的实验测定

测定HLB值的方法较多，有乳化法、临界胶束浓度法、水数值及浊点法、色谱法、介电常数法等。

当年，Griffin用的乳化法测定HLB值，其方法较繁琐。1983年，Gupta采用的方法比较简单：将质量分数为5％未知HLB值乳化剂分散在质量分数为15％的已知所需HLB值的油相中，油相是通过以适当比例混合的粗松节油（所需HLB＝10）和棉籽油（所需HLB＝6）配制成具有不同所需HLB值的油相，然后加入质量分数为80％的水，用Janke－Kunkel型KG均质器，在最小速度下均质1min，于制备12h和24h后比较一系列样品的稳定性，稳定性最好的样品的乳化剂（未知HLB值）的HLB值大致等于油相所需的HLB值，混合油的HLB值按各组成油分的加权平均求得。制备大量乳液时可以先计算未知乳化剂的平均HLB值。

(六) HLB值的应用[24]

HLB法是选择乳化剂较广泛的使用方法。尽管HLB法有不少的局限性，但至今仍是选择乳化剂较为粗略的方法。一般说来，利用HLB法选择乳化剂可按下述步骤进行。

1. 选定油相组分

按照所要求产品的性质和功能选定油相的组分和近似组成，并按照已有的数据资料估算油相所需的HLB值（表2－4－4）。表2－4－8列出某一油相基质所需的HLB值计算方法。

表 2-4-8　　油相基质所需HLB值的计算(制备O/W型乳液)

组　分	油相组成w/%	所需HLB值的比例值
蜂蜡	5	0.05×9　=0.450
十六醇	5	0.05×15.5　=0.775
羊毛油	5	0.05×9　=0.450
硬脂酸	5	0.05×15.5　=0.775
貂油	10	0.10×5　=0.500
棕榈酸异丙酯	20	0.20×11.5　=2.300
白矿油(烷烃)	50	0.50×10　=5.00
油相所需的HLB值		10.05≈10

2. 选择乳化剂体系

选择乳化剂体系，使该体系的HLB值与油相所需的HLB值相近。计算满足油相所需的HLB值的乳化剂体系中各组成的比例。能满足油相所需的乳化剂体系可能有多种，表2－4－9列出HLB值约为10的一些乳化剂体系。这些体系的HLB值都能满足表2－4－8所列油相基质的要求。

表 2-4-9　　一些HLB值约为10的乳化剂体系

亲水性乳化剂(HA)	HLB值	亲油性乳化剂(LA)	HLB值	HA/LA	体系的HLB值
硬脂酸三乙醇胺	20	硬脂酸	1.0	1：1	0.5×20+0.5×1=10.5
硬脂酸三乙醇胺	20	甘油硬脂酸酯	3.8	2：3	0.4×20+0.6×3.8=10.28
十六醇硫酸酯钠盐	30	十六醇	1.3	3：7	0.3×30+0.7×1.3=9.91
吐温－60	15	十六醇醚－2	5.0	1：1	0.5×15+0.5×5=10.0
吐温　60	15	司盘－60	5.0	1：1	0.5×15+0.5×5=10.0

3. 进行乳化试验，初步选定乳化剂体系

如表2－4－9所示，表中五种体系的HLB值对均能满足表2－4－8油相基质的要求，这说明在原则上使用这些乳化剂体系可配制出O/W乳液或膏霜，但乳化剂的用量，乳液的稳定性，乳化剂之间和乳化剂与其它组成(如防腐剂、香精和各种功能添加剂)之间的化学配伍性，pH值等都需要通过实验来确定。此外，乳液的物理和感观特性(如粘度、触变性、涂抹的分散性和肤感等)，制造工艺和经济成本也是考虑的重要因素。一般乳化剂用量约为油相质量分数的20%。通过乳化实验，选择合适的乳化剂体系，然后，再通过一系列试验确定乳化剂最合适的用量。在选择乳化剂对时，尽可能的多选几个HLB值等差变化的乳化剂(如HLB等差变化：6、8、10、12、14、16等)，使油－水剂之间的亲合力得以平衡，增加乳液的稳定性。各乳化剂的用量应主次有别，以保证所需乳液类型及其稳定性。乳化剂体系的总的HLB值应避开转相点的HLB值。

4. 乳液产品配方的调整

乳液产品配方的组成是多样和复杂的，除主要基体的成分外，还含有各种功能添加剂、香精、防腐剂和着色剂等。这些添加的组分，特别是一些活性剂，对基质的稳定性、物理性质和感观性质都有很大的影响。需要进行产品的实际配方试验，对配方各组成进行调整。调整配方是一项较复杂的工作，也是最终产品成败的关键，如果调理之处过多，则整

个配方需要重新设计。这项工作经验性的成分较大。调整工作主要包括如下几方面。

(1) HLB 值的调整

一些添加物对HLB值有影响，其中主要包括有脂肪醇、脂肪酸和无机盐。

长链脂肪醇，如十六醇、月桂醇、胆甾醇、乙二醇、聚乙二醇、聚乙二醇醚等有机极性化合物，它们可以改进乳液的透明度或贮存稳定性。长链脂肪醇是油溶性极性化合物，它可与界面膜上的乳化剂分子形成"复合物"(图2-4-7)，形成牢固的混合界面膜。如十六醇硫酸酯钠盐加十六醇、十二烷基硫酸酯钠盐加月桂醇或胆甾醇，均可获得液滴极细、稳定的乳液。

短链脂肪醇，如辛醇，在短链非离子乳化剂中$C_8H_{17}(EO)_6OH$中可使非离子全部自水相转入油相中，能影响乳化剂在乳液中的相分配。

阴离子乳化剂若为脂肪酸皂，则需加脂肪酸以调整HLB值，如月桂酸用月桂醇，三乙醇胺油酸皂用油酸。此外，阴离子表面活性剂的相反离子对乳液的类型也有影响，不用钠离子而用多价离子(如钙、镁和铝等)，则将转为油溶性的乳化剂，使HLB值调低。

(2) 粘度的调节

粘度的调节主要是增加外相的稠度，常用的增稠剂有水溶性聚合物、无机盐和长链的脂肪醇。水溶性聚合物的种类很多，使用时应注意其配伍性。使用无机盐增稠时用量应合适，过量时可能产生盐析作用。

(3) pH调节

用作pH调节剂的碱类有各种胺、醇胺和醇酰胺，常用中和用碱有三乙醇胺(TEA)和2-氨基-2-甲基-丙醇(AMP)，有时，也可使用NaOH和KOH。酸类有柠檬酸、硼酸和脂肪酸等。pH值的调节不仅是控制产品pH范围，而且，有时对产品粘度也有较大的影响。

5. 产品稳定性的测试

产品配方确定之后，必须对产品的稳定性进行最后的测试。按照润肤乳液产品的国家标准GB11431—89，乳液制品应该按照不同的等级标准进行耐热和耐寒试验(即冰冻-熔化试验，48℃ 24h和 -5～15℃ 24h)，以及离心考验(2000r/min、3000r/min、4000r/min旋转30min，不分层)。

二、相转变温度法(PIT)和乳液转变点法(EIP)[21,25]

HLB法作为粗略选择乳化剂是较广泛应用的方法，已沿用多年，但也存在着严重的局限性。HLB值并不能表明一个表面活性剂的乳化作用的效率(Efficiency，即所需乳化剂的浓度)和效力(Effectivenes，即形成乳液的稳定性)，而只能表示出形成乳液的可能类型。甚至在某些情况下连乳液的类型也不能完全肯定。在不少的情况下，一种乳化剂可随温度不同或用量之多少，而使所得乳液为O/W或W/O型。有时，甚至用HLB值2～17之间的表面活性剂皆可制备出水包油的乳液。HLB法主要的问题是未合理地考虑乳化条件改变时HLB值的变化，即温度、水相和油相的性质、辅助表面活性剂和其它添加剂的存在等。

1964年，Sinado等人提出相转变温度法(Phase Inversion Temperature，简称PIT法)和1975年，Marszall提出乳液转相点法(Emulsion Inversion Point，简称EIP法)。PIT和EIP法都是以乳液的相转变原理为基础的方法，由于考虑到各种影响亲水-亲油平衡的因素，所以，这两种方法较HLB法更接近实际的乳化过程。

(一) PIT法

大量实验已证实，表面活性剂的溶解度、表面活性和HLB值是随温度显著地变化。Shinoda等人系统地研究了表面活性剂－油－水体系的性质与温度的关系，发现温度变化对表面活性剂亲水性有较大的影响，特别是对于一般的非离子表面活性剂。温度增加，将使其亲水基(大多是聚氧乙烯，即POE)的水化程度减少，从而降低了表面活性剂的亲水性。因此，若用这一表面活性剂在较低温时能制得O/W乳状液，当温度升高时可能转变成为W/O型乳状液；反之亦然。对于某一特定的表面活性剂－油－水的体系，存在着一较窄的温度范围，在该温度以上，表面活性剂溶于油相，面在该温度以下溶于水相，当温度逐渐升高时，体系由O/W型乳状液转变为W/O乳状液，发生转相的温度称为相转变温度(PIT)，PIT是该体系的特性。PIT也有被称为HLB温度。在特定体系中，相转变湿度是表面活性剂的亲水、亲油性质在界面上达到平衡的温度。

在研究相转变温度时，使用“亲水－亲油呈平衡的表面活性剂”作为参考状态，即在特定体系中，如果表面活性剂处于该状态，其亲水、亲油性达到适当的平衡，表现出一些特有的性质，如乳状液中PIT，强的加溶能力，超低的界面张力等。这些现象是由于在过渡温度范围附近形成所谓表面活性剂相，该相的结构仍不很清楚。在三相图中可观察到一个含表面活性剂相的相区。在PIT处，形成表面活性剂相所需的表面活性剂量为最低值。在PIT附近，存在表面活性剂、油和水呈平衡组成的相区。

与一般液体的临界现象相似，油或水在表面活性剂相有最大的加溶作用或超低的界面张力等现象与第三表面活性剂相出现有关。在某一恒定温度下，三相共存相区是由表面活性剂－油相、表面活性剂－水相、水相－油相三个互溶、间隙重叠面构成的。因而，对于非离子表面活性剂体系，三相区的下限(或上限)温度相应于表面活性剂－水相(或表面活性剂－油相)临界溶解温度下限(或上限)。三相区是出现在油－表面活性剂和水－表面活性剂相的两个临界点之间(图2－4－13)。

温度对离子表面活性剂的HLB值的影响较小。然而，在适当盐含量、辅助表面活性剂和某些特殊结构的表面活性剂存在时，也会观察到三相区的存在。

Shinoda利用非离子表面活性剂胶团分散作用、浊点现象和烃或水在水或非水溶液中加溶作用与温度的依赖关系等方面的实验结果，以水－油－非离子表面活性剂组成的三元体系的相图为基础，解释了相转变与温度的关系。对于非离子表面活性剂，以烃－水－非离子表面活性剂为例，说明其分散状态随温度变化的过程(图2－4－14)。在较低的温度时，表面活性剂的亲水部分与水的水合作用较强，因面，使表面活性剂较亲水性。从能量变化的角度看，形成油溶胀的亲水胶团更有利，从而形成O/W乳液，超过加溶极限的油相也共存(图2－4－14A)。在浊点以上和PIT以下的情况如图2－4－14B所示。在浊点以上加溶作用不存在，溶液分离出表面活性剂相，吸附单层的曲率由凸向水相的边变成扁平。在PIT时，即位于图2－4－14的B和C之间，体系倾向于形成胶团或反相胶团。换言之，亲水和亲油性质处于适当的平衡，乳液的相转变会发生，此时相应的温度称为PIT。在较高温度时，表面活性剂亲水部分的水合作用下降，使表面活性剂变得更亲油性。图2－4－14C表明在PIT以上和“雾点”以下的情况。“雾点”是指体系由高温冷却，表面活性剂相由非水相分离出来的温度。在更高的温度下(图2－4－14D)，可得到水溶胀的亲油性的胶团，油－水

界面的单层凹向水相一边，形成W/O型乳液。

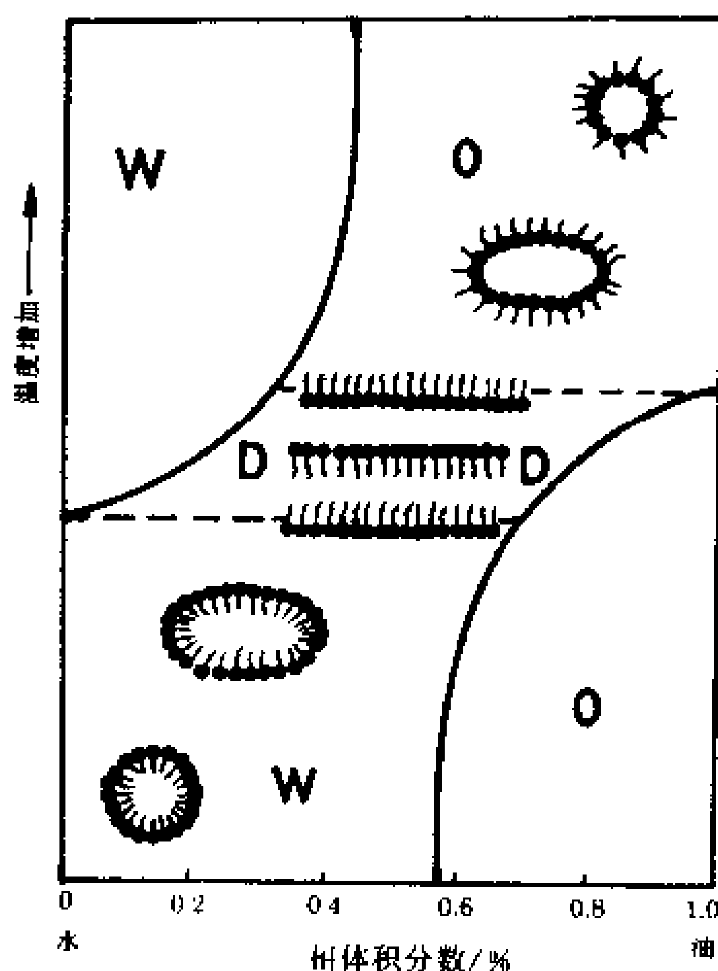


图 2-4-13 非离子表面活性剂-油-水体系温度与相体积分数的关系图

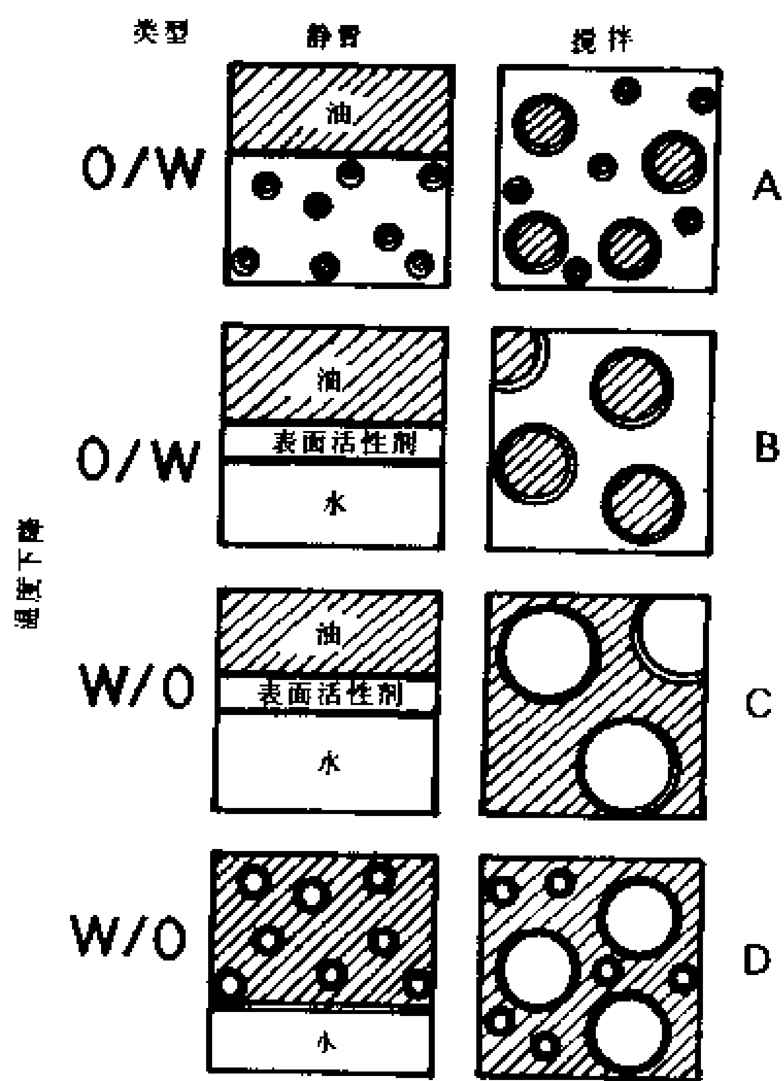


图 2-4-14 烃-水-非离子表面活性剂溶液分散液的状态随温度变化的示意图

Shinoda等发现油相与胶团水溶液相[D(≈W)]之间的界面张力γ_2随温度升高而下降(图2-4-15γ_2)。在浊点以上，表面活性剂相出现，由于表面活性剂相能保留更多的油相，它与油之间的界面张力继续随温度升高而下降(图2-4-15中间部分γ_2)。同样，非水反相胶团溶液D(≈O)和分离的水相之间的界面张力γ_1，由于水的加溶作用，随温度下降面降低，在三相区内变得很小(图2-4-15中间部分γ_1)。在"雾点"以下，随着温度下降，表面活性剂相出现，它和水之间界面张力继续随温度下降而降低。在PIT附近上述两种界面张力是十分小的。水油界面张力等于两者之和。在三相区温度范围中间，$\gamma_1=\gamma_2$，界面张力达到最低值，这温度相当于亲水-亲油平衡温度，即PIT。

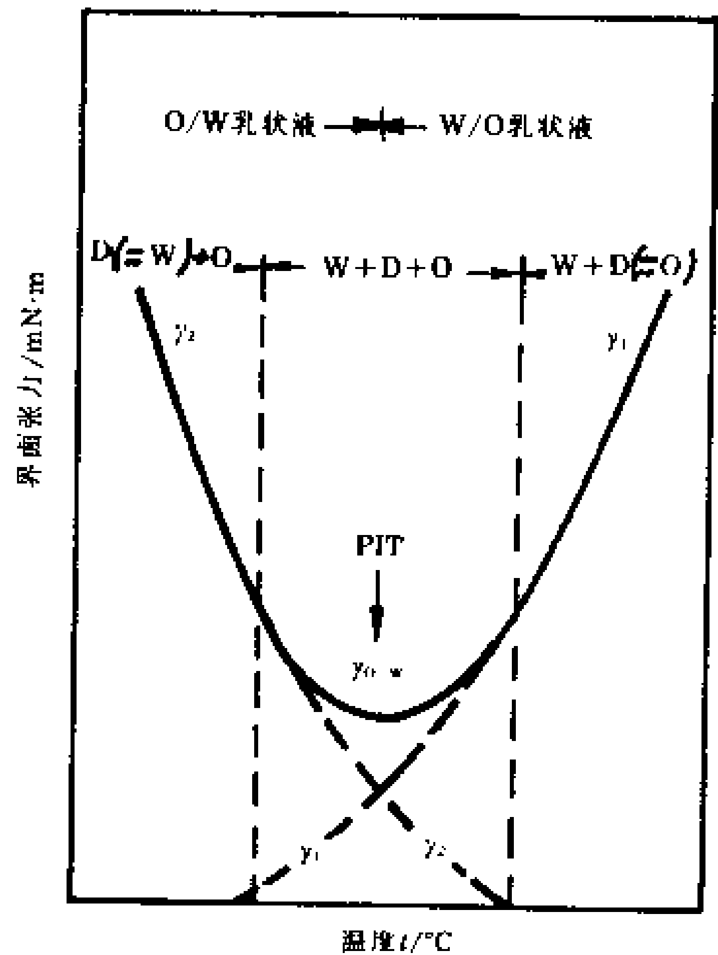


图 2-4-15 表面活性剂单层两边两个界面张力随温度的变化关系图

对于离子表面活性剂溶液，如果以盐或乙醇的浓度代替温度作为函数的变量，而不是温度，也可观察到相似的现象，控制盐和乙醇的浓度可获得十分小的界面张力。

PIT法的要点是：用质量分数为3%～5%的表面活性剂乳化等量的油相与水相体系，加热至不同温度，摇动，测定其转相温度——乳状液自O/W型变为W/O型(或相反变化)的温度。对于O/W乳状液，一个合适的乳化剂应有比乳状液保存温度高20～60℃的PIT；对于W/O型乳状液，则应选用PIT比保存温度低10～40℃的乳化剂。

(二) EIP法[26]

利用非离子表面活性剂O/W乳状液的稳定性与界面膜的水合程度有密切的关系。因而在比较不同表面活性剂体系的效力时，测量其水合程度是十分重要的。在某一恒定温度下，测定不同HLB值的表面活性剂体系的乳液的转相点(EIP)可作为含有表面活性剂的界面膜水合程度的量度，同时也是初步筛选可能的表面活性剂有用的方法。

EIP是指油、乳化剂和水组成的乳状液，在某一温度下，由W/O型乳状液转变为O/W型乳状液的转变点。EIP是代表当相转变时每立方厘米油相所添加水的立方厘米数。

随着乳化剂的HLB值的增加，某一给定油相的体系的EIP有下降的倾向；对于单一或混合的表面活性剂EIP存在最低点(见图2－4－15)，与最低点相应的HLB值的O/W乳液表现出最大的稳定性。

Marszall等人根据吸附的非离子表面活性剂单层膜叫或凸曲率变化解释相转变过程。在开始时，油相成分占优势，界面膜凸向油相，结果形成W/O型乳液。当水逐渐加至油－表面活性剂的混合物中，表面活性剂层的亲水部分溶胀，到达某一含水量时，单层吸附膜的曲率接近于零。对于该体系，给定表面活性剂的亲水－亲油倾向达到平衡。

Marszall发现非离子表面活性剂的构型不同，与油相和水相相互作用有差别，影响到非离子表面活性剂在界面上的取向，EIP最低值与其分子在界面上的取向有关。油－水界面上的表面活性剂分子的构型和取向可设想成如图2－4－16的所示。由主要为亲油性的构型向亲水性占优势的构型转变，并出现与理想构型相应的最低EIP值。

由图2－4－16可看出，某给定油－水体系的亲水－亲油倾向和非离子表面活性剂分子的吸附单层曲率的变化取决于该同系列POE链长、构型的变化(由聚合度3～8个POE的锯齿型构型变成聚合度9～12的蜿曲型构型)和分子在油－水界面的取向。EIP最低点相应于理想的分子构型，向油相凸出的曲率很快地转变成向水相凸出的曲率，换句话说，对于该种表面活性剂，达到亲水－亲油平衡状态所需的水量最小。

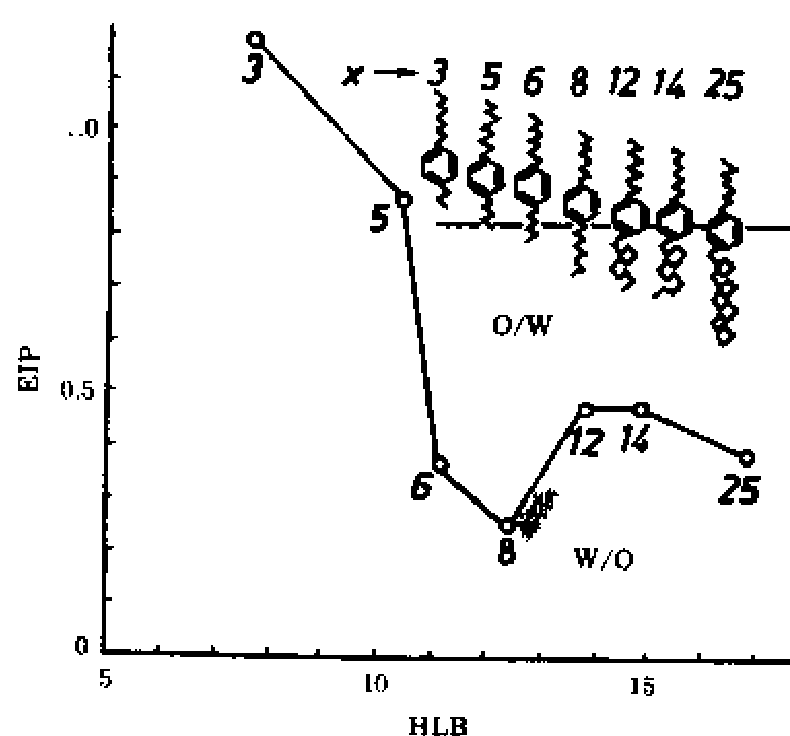


图 2－4－16 单一组分NPE$_x$(聚氧乙烯壬基酚醚)同系物EIP与HLB关系图和NPE$_x$在界面上的取向

(NPE$_x$开始添加于油相，x为POE数目)

(三) PIT和EIP的应用

1. PIT和EIP与乳液的稳定性

Saito和Shinoda[26]发现，在比PIT稍低一点的温度时的油滴和在比PIT稍高一点的

水滴会很快地絮凝，在PIT附近，除油相和水相外，还出现表面活性剂相，在该结构中，油和水是拟连续相，表面活性剂相不能有效地防止油滴或水滴絮凝。在PIT附近，乳液的稳定性变化对温度很敏感，PIT对乳化剂的选择是有用的。

对于给定的表面活性剂，温度对乳液的稳定性有明显的影响，在PIT以下对O/W型乳液影响较大，在PIT以上对W/O型影响较大，特别是在PIT附近影响更大。提高非离子表面活性剂的温度与减少POE的链长的作用是相同的。由此可见，对于某种油相和给定的温度，若要获得稳定的乳液，需要选择最合适链长的亲水基团。

对于O/W型乳液，在低于其PIT25～60℃的温度下保存较稳定，例如，如PIT是50～85℃乳液，在25℃下保存较稳定，具有该PIT值的表面活性剂的HLB值就是乳化该油相所需的HLB值。这与HLB法不同，由PIT测定求得的乳化剂HLB值更接近油相实际所需的HLB值，并且在选择PIT时也考虑到稳定性的因素。O/W型乳液应选用其PIT比乳液保存温度高25～60℃的乳化剂。同样W/O型乳液应选用其PIT比乳液保存温度低10～40℃的乳化剂。

HLB法利用油相所需的HLB值来补偿不同类型油相与乳化剂的配伍问题。PIT法和EIP法本身已考虑到油的类型和油相与亲油基的化学配伍性。HLB法、PIT和EIP法所得的油相所需的HLB值的比较列于表2－4－10。

表 2-4-10　　HLB法、PIT法和EIP法求得的HLB值的比较

油　　相	油相所需的HLB值		
	HLB法	PIT法	EIP法
苯	15	16.5	
环己烷	15	11.7～13.5	
煤油	12	12	12.5
甲基烷氧烷	11		11.5
油酸	17		16.3
白矿油	10～11	10～11.7	11.8
甲苯	15	15.5	
二甲苯	14	14.5	

测量乳状液分层程度可确定表面活性剂混合的HLB值对EIP和O/W乳状液稳定性的影响(图2－4－17)。图2－4－17所示的稳定性是一个相对比较值，乳状液制备后一天评价其稳定性，最稳定的定为10，完全分层为1。图2－4－17的结果表明，EIP达到最低值时，相应的HLB值的乳化剂体系产生的乳状液稳定性最高，该HLB值相应于油相形成稳定的乳状液(O/W型)所需的HLB值。

2. 用PIT法和EIP法制备乳状液

PIT法的研究表明，在乳化工艺过程中，乳化温度是重要的因素。Shinoda等人发现，乳状液的液滴大小明显地随乳化温度而改变，在接近PIT乳化，刚乳化后乳液的液滴直径十分小(图2－4－18)。当温度上升，絮凝速度增加，在接近PIT时絮凝发生得很快，较低的温度时，絮凝较慢(图2－4－18上方5h后液滴直径的变化)。如果设计乳化过程，在接近PIT值的温度下进行乳化，在该温度下界面张力接近零，可得到液滴直径很小的乳状液，

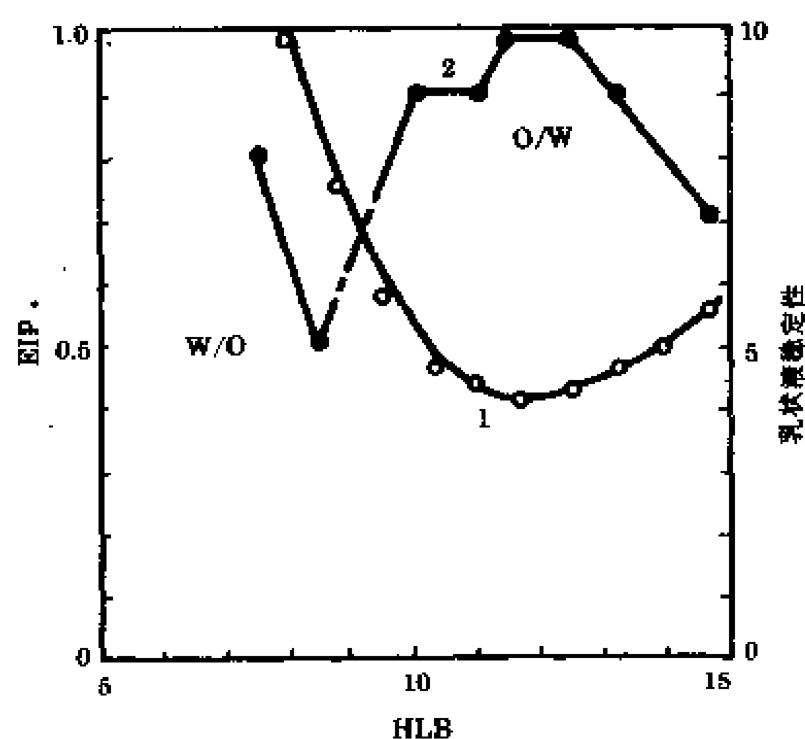


图 2-4-17 聚氧乙烯壬基酚醚混合物-白矿油(ϕ=2%)的EIP和乳状液稳定性关系图

1—EIP 2—乳状液稳定性

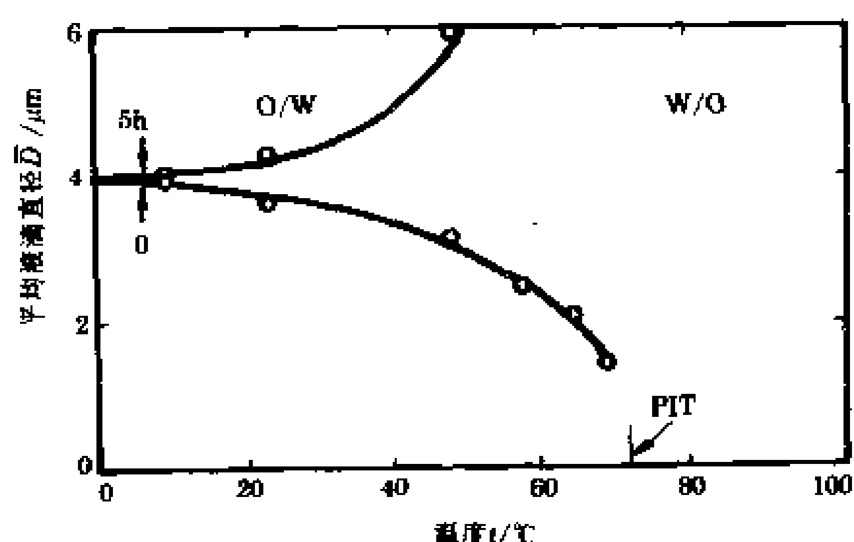


图 2-4-18 温度对乳液液滴平均直径的影响

(含w=3%POE-9.7壬基酚醚,w=48.5%环己烷,w=48.5%水)

然后,急冷,使乳状液在常温下仍保持较细的液滴。Shinoda将这样的乳化过程称为PIT乳化法。乳化作用在稍低于PIT进行,与相体积比无关,可产生较细O/W乳状液。对于W/O乳液,在PIT乳化,其平均液滴直径也较小,但液滴直径随温度上升而增大。

为了获得较细的乳液,将表面活性剂添加于油相是有利的,特别是在低于PIT进行乳化,因为在表面活性剂分配于油相和水相,达到平衡以前,油相中表面活性剂浓度较大,这样添加方法比表面活性剂添加于水相会使界面张力降得较低。

EIP法制备乳状液的过程相似于Lin等人提出的转相乳化,首先,将亲水的表面活性剂加于油相,然后,逐渐地加入水相,表面活性剂使水加溶,形成胶团,分散于油相。继续加入水相,胶团继续溶胀,在油相中形成很多水的液滴。亲水表面活性剂从油相向水相迁移。混合作用使油相分散,含有微小水滴的油滴形成多重乳状液。当表面活性剂迁移入水相后,原先乳状液最后转相,形成O/W型乳状液。

(四) 影响PIT和EIP的一些因素

影响PIT和EIP的一些因素包括:油相的性质和相体积比,表面活性剂的HLB值、浓

度，亲油基的碳氢链的链长和聚氧乙烯基的链长及其分布，以及添加剂的存在。

1. 油相的性质和相体积比

具有给定HLB值的含POE的表面活性剂，当油相的极性减小时，体系的PIT上升(即必须使表面活性剂更亲油性，以补偿油相极性的减少)。因而，为了保持PIT某一定值(即保持恒定的乳化效力的平衡)，当油相的极性减少时，所有的表面活性剂应有较低的HLB值，例如芳香烃的极性较烷烃大，同样的乳化剂体系，芳香烃构成乳状液的PIT较烷烃构成的乳状液低，聚氧乙烯脂肪醇醚$C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_5H$同系物的PIT值与$n$－烷基的碳链长度(ACN)之间呈近似的线性关系。

油类组成的二元混合物的PIT(用同一表面活性剂时)是各油分PIT按体积分数的加权平均值，如下式所示。

$$PIT_{(混合)} = PIT_A \phi_A + PIT_B \phi_B$$

式中，ϕ_A及ϕ_B分别为A、B两种油的体积分数。

相体积比对PIT的影响与油的种类、表面活性剂的浓度和聚氧乙烯的链长分布有关。对于大多数非极性溶剂，如烷烃，在较宽的体积比的范围内，PIT是变化不大，在这类的乳状液中，温度对乳状液类型的影响较体积比重要。在一些极性的溶剂中，如苯、溴苯或m－二甲苯等相体积比对PIT影响较大。

亲水基为单聚氧乙烯链的非离子表面活性剂，一般PIT在表面活性剂浓度质量分数为3％～5％时，几乎达到恒定;在较稀的浓度(质量分数低于2％～3％)PIT随油相浓度增加而上升。但当固定油相与表面活性剂的比例时，即使改变油/水比例，PIT也不再改变。

2. 表面活性剂的影响

对于给定的油相，表面活性剂的HLB与PIT的关系近于线性关系，即PIT随HLB增加。这是因为大的HLB值即表示聚氧乙烯亲水部分比例大，水化程度高，则需要较高的温度脱水，才可使整个分子达到亲水－亲油平衡，然后形成W/O乳状液。应注意到，在HLB法中，确定表面活性剂HLB值时，并未考虑到温度以及油相的影响。

PIT的数值与非离子表面活性剂的聚氧乙烯链长分布有关。聚氧乙烯链长分布越宽，则PIT值越高，所形成的乳状液也较稳定;聚氧乙烯链分布窄的，则PIT较低，乳状液稳定性较差。

表面活性剂碳氢链长增加PIT值下降，但与聚氧乙烯链长变化的影响比较，其作用较小。另一方面，用含有较长的烷基链的表面活性剂制备的乳状液的抗絮凝的稳定性有显著的改进。此外，亲油基结构的改变(如不饱和键、芳香基、顺式结构等)对PIT都有影响。

3. 添加剂的影响

各种添加剂的存在影响乳状液界面膜的结构和平衡，改变表面活性剂分子在水相和油相中的分配系数。因而改变PIT、EIP和HLB值。这些添加剂包括电解质、醇类、乙二醇和聚乙二醇。

(1) 电解质

电解质的存在(盐析作用)与HLB值的关系没有普遍的规律性，它取决于体系的性质和电解质的种类，例如，环己烷－水－壬基酚醚的体系，添加NaCl、$CaCl_2$、NaOH、Na_2SO_4和Na_2CO_3等会增加表面活性剂在油相中的分配，从而降低了表面活性剂有效的HLB值，

PIT也下降。质量分数为6%的NaCl的存在使PIT相应下降12℃或HLB值减少1.2。而另外一些电解质，如KSCN的存在，会增加含聚氧乙烯化合物的水化作用，使体系的浊点上升，HLB值和PIT增大。表面活性剂中不纯物的存在，如NaCl、Na_2SO_4对其HLB值也有较明显的影响。

(2) 醇类

醇类对EIP和PIT的影响取决于醇的种类和含量。对于水－油－聚氧乙烯壬基酚醚体系，当碳链短于C_3时，EIP值随碳链增长而下降，表面活性剂的HLB增加；当碳链长于C_3时，醇的加入使EIP上升。

长链的醇类，如十二醇和脂肪醇等的添加，会使乳状液的PIT降低，脂肪醇更为突出。中长链的脂肪醇可用作助表面活性剂，取代部分的离子表面活性剂，有效地提高表面活性剂的PIT。

(3) 乙二醇和聚乙二醇

实验已证实4个碳原以下的二元醇会有效的使HLB值增加。从cmc的测量结果可证实添加剂对HLB值的影响可分为对表面活性剂分子的亲水和亲油部分的作用，例如乙二醇和聚乙二醇醚的溶剂效应可分为两类：对表面活性剂分子碳氢链部分的作用，这种作用减弱其疏水性，增加cmc；对聚氧乙烯链的作用是作为溶剂可使cmc增加或减小。总的作用效果，这些添加剂的存在，cmc增加使非离子表面活性剂分子的亲水性增强。当表面活性剂含有超过14个乙氧基单元时，所有PEG都会增加其有效HLB值，PEG的相对分子质量越高，对HLB增大作用越大。甲氧基聚乙二醇也有类似的情况。

第四节　多重乳状液[27~31]

多重乳液是一种O/W型和W/O型乳液共存的复合体系。它可能是油滴里含有一个或更多的水滴，这种含有水滴的油滴被悬浮在水相中形成乳状液，这样的体系称为水－油－水(W/O/W)型乳状液，如图2－4－19所示。含有油滴的水滴被悬浮于油相中所形成的乳状液则构成油－水－油(O/W/O)型乳状液。虽然多重乳状液早在1925年被Seifriz发现，但40年后(即1965年)，人们才开始有目的地制备和研究。Herbert试图利用W/O/W型乳液作为一种新型的抗原辅料。Engel等人尝试将胰岛素固定在W/O/W型乳状液的内水相中，以改进肠道的吸收效果。Exxon公司利用多重乳状液作为液膜用于提取工艺。药物学家利用多重的乳状液提供延时长效的药物输运和释放的体系，或在超量的药物处理中用作溶剂贮存器。也有一些专利文献描述多重乳液在化妆品[32,33]和抛光蜡[34]中的应用。

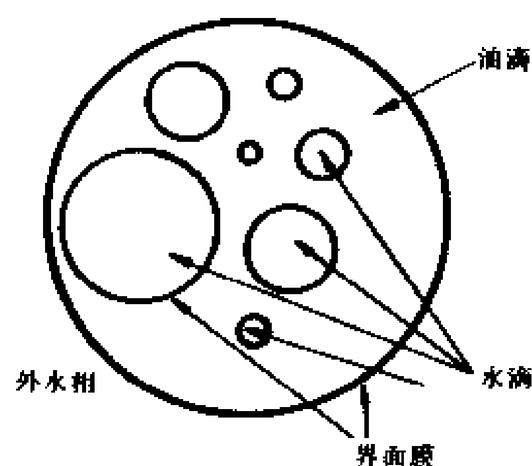


图 2－4－19　W/O/W多重乳液示意图

一、多重乳状液的性能和结构

在化妆品中较广泛使用的乳状液有两种类型：O/W和W/O型乳状液。O/W型乳状液

有较好的铺展性，使用时不会感到油腻，有清新感觉，但净洗效果和润肤作用方面不如W/O型乳状液。W/O型乳状液具有光滑的外观，高效的净洗效果和优良的润滑作用，但油腻感较强，有时还会感到发粘。W/O/W型多重乳状液可消除O/W和W/O型乳状液的上述缺点，使用性能优良，兼备两种乳状液的优点。更重要的特点是由于其多重结构，在内相添加的有效成分或活性物后，它们要通过两面界面才能释放出来，这可延缓有效成分的释放速度，延长有效成分的作用时间，达到控制释放和延时释放的作用。

多重乳状液液滴的性质很大程度上取决于第一种乳液(如W/O)的液滴大小和稳定性。Florence和Whitehill建议，根据液滴油相的性质将W/O/W多重乳状液分成三种主要类型(图2－4－20)。*A*型是包含一个内W/O型的液滴，相当于油相包覆的微囊，一般平均直径约为8～9μm，约80％的液滴只含有一个内水相液滴(平均直径约3 μm)。*B*型含有一些小的、彼此分离的内水相液滴(平均直径约2μm)。*C*型含有很多彼此接近的内水相液滴。对于给定的体系，三种类型的多重乳状液都存在，它取决于体系所用表面活性剂的性质，一般是有一种类型占优势。

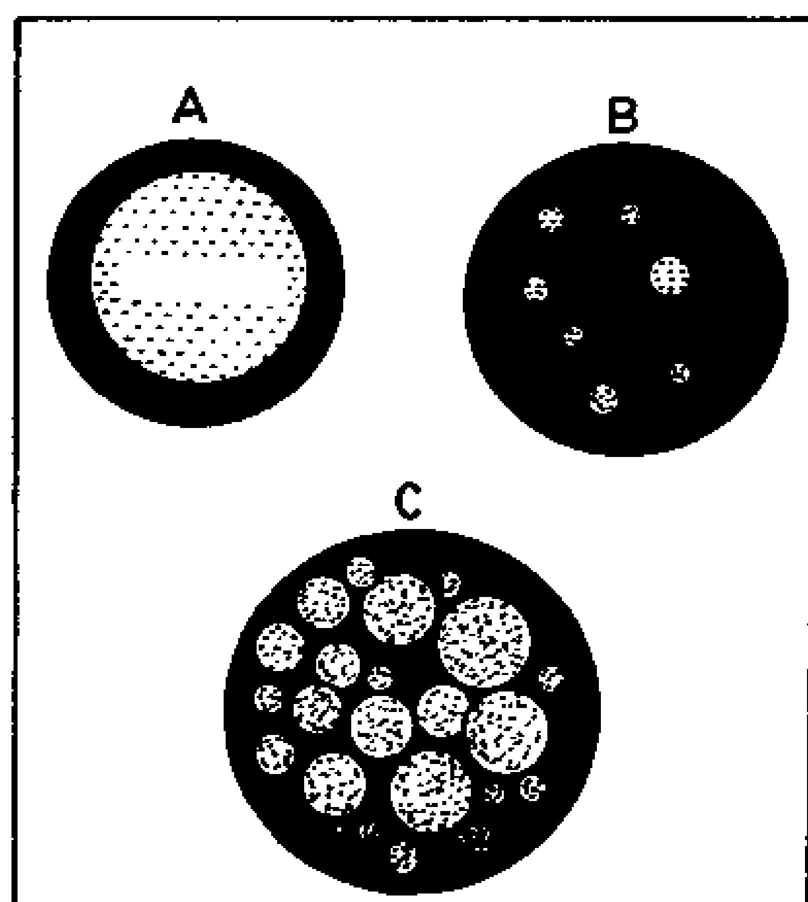


图 2－4－20　多重乳状液液滴分类

除了上述结构外，也存在更为复杂的多重乳状液，如全氟聚乙醚－油－水体系形成三相乳状液[36]；含有水、全氟化油类、分散于硅油中的液晶和水凝胶组成的五相乳状液[37]。多重乳状液是复杂的体系，各种结构可在某种程度上共存，只不过是几种类型比例不同而已。

二、多重乳状液的制备方法

多重乳液的制备方法大致可分为两种，即一步乳化法和两步乳化法。

一步乳化法就是在油相中加入小量水相先制成W/O型乳状液，然后再继续加水使之转相得到W/O/W型多重乳状液。为了使转相容易形成，需强力搅拌(如5000r/min)。松本幸雄等[36]利用简单的搅拌方法配制得稳定的W/O/W乳状液。

两步乳化法是制备多重乳状液，特别是制备三组分体系(W_1/O/W_2)最可靠的方法。Fox[27]，Luca[28]和Prybilski[35]较详细地评述了多重乳状液的两步乳化法。第一步是先用亲油性乳化剂制备W/O型乳状液，然后，将该乳状液滴加至含有亲水性乳化剂的水相中，即可制得W/O/W型复合乳状液，其制备过程如图2－4－21(a)，(b)所示。

根据Prybilski[35]的实验结果，第一次乳化制得的稳定W/O乳状液是均匀、白色的液体(液滴直径1μm)，这种乳状液在250*g*离心试验15min，仍然稳定；在4℃和15℃时，货架稳定性为15天；在25℃和40℃稳定性大于一个月。搅拌速度为800～2500r/min，70℃以上混

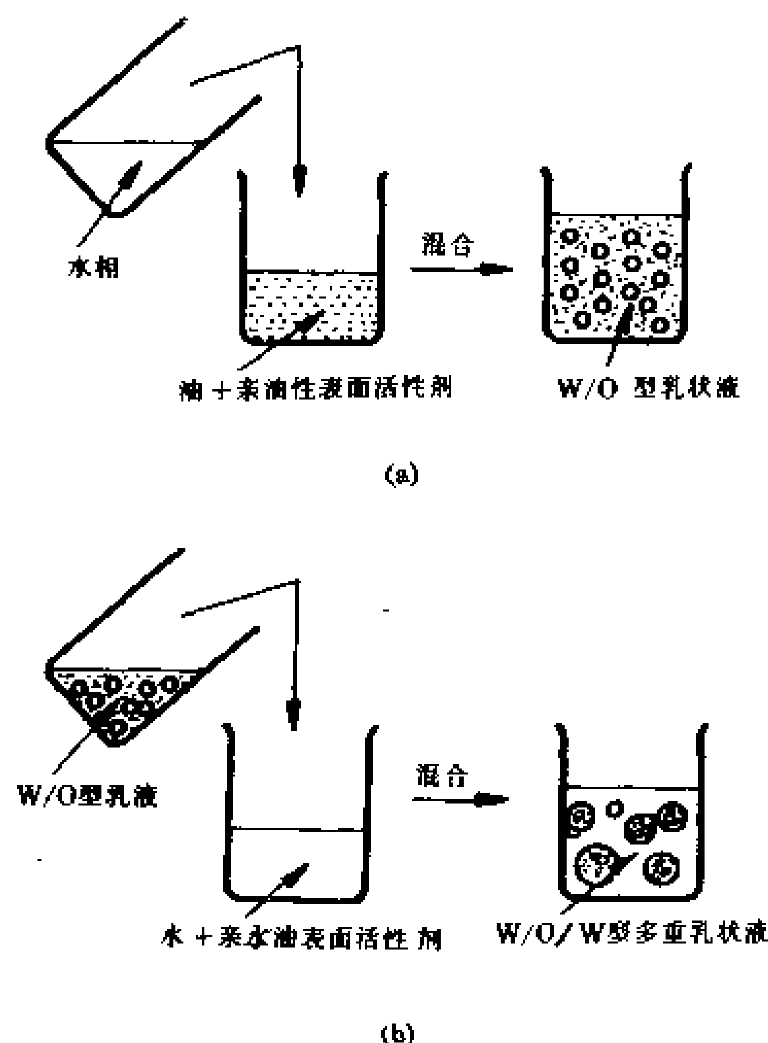


图 2-4-21 两步乳化法制备W/O/W型多重乳状液过程

合30min，制得的乳液很稳定，最好使用均质器均质(Micro-Vortex型)。制备多重乳状液时，将第一乳状液倒入水相，或水相倒入第一乳状液，同样可制得稳定的多重乳状液。转速600～2000r/min较合适，混合60min。低于600r/min的转速太慢，以至不能形成稳定的乳状液。也可使用1200～2500r/min的转速，时间缩短至10min。在第二步进行多重乳化时，在10～60℃范围内均可形成稳定的多重乳状液。Prybilski发现，对于稳定的多重乳状液的形成，第一乳状液在多重乳状液配方中所占质量分数应≥70%；低于70%时，制备后几分钟会分层；第一乳化剂(亲油性乳化剂)的用量至少应为第二乳化剂(亲水性乳化剂)的1.4倍。

三、W/O/W型多重乳状液的不稳定性

多重乳状液不稳定的机理是十分复杂的，尽管它在实际应用中很重要，潜在的应用前景也很广阔，但要制备出稳定性好、重现性强的多重乳状液是较为不易的，还没有一完整的理论来阐明其不稳定性的问题。

Florence等人对多重乳状液的稳定机理进行了分析，提出多重乳状液分解的几种可能的途径(图2-4-22)。这几途径包括：外相液滴(即多重液滴)的聚结、内水相液滴聚结增大和内水相液滴的脱除。

四、多重乳状液在化妆品中的应用

多重乳状液可用作活性物的载体，延长活性物和润湿剂的释放时间，使产品留香时间延长，克服某些药剂的怪味，还用于酶的固定化，并能保护敏感的生化制品，还可使不相容

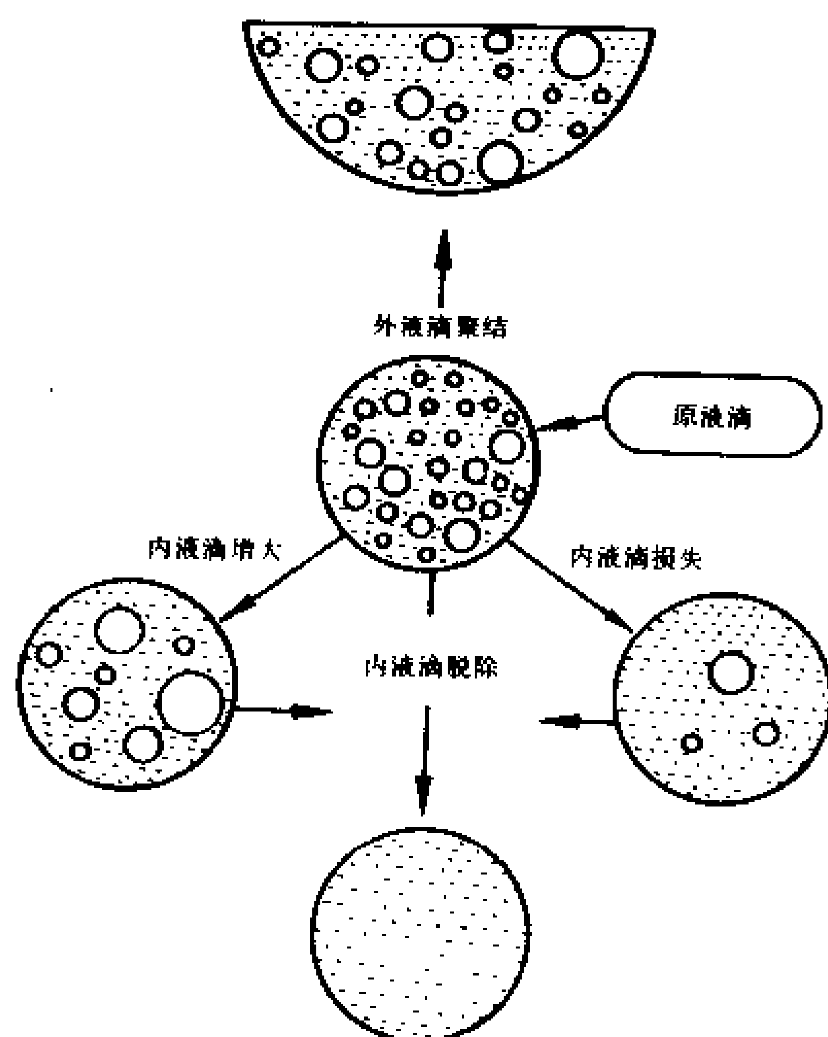


图 2－4－22　多重乳状液体系的可能分解途径

的物质不发生互相反应。此外，使用时无油腻感，铺展性好，有优良的净洗和润肤作用。

第九节　低能乳化[38～40]

低能乳化(Low－Energy Emulsification，简称LEE)是Lin首先提出的。LEE节能效果大，可提高乳化产品的效率，缩短制造时间，而且由于使用LEE可大幅度地减少冷却水，有效地减轻处理废水的负担，大大地降低生产成本。此外，只要配方合适，其乳化效果好，制得乳状液稳定性也好。过去的20多年来已在国外许多化妆品厂实用化。

一、低能乳化原理

市售大多数化妆品和药品的乳状液是用间歇式生产的，尽管有时也采用半连续或连续法生产。一般说来，需要供给热能加热原料，使之熔化，并用机械能进行混合、分散和减少粒子大小。显然，无论采用何种生产过程，在制备化妆品乳状液时的热能消耗远远大于机械能的消耗。在通常的间歇式乳化过程中，热能消耗占总能耗95％，机械能只占5％。实际上，只有很少分额的能量用于乳化作用。大部分热能是在冷却过程散失和废弃。

乳化过程中，不加热或少加热能很大程度上降低能耗。实际上，总是需要热能使原料易于溶解，促进化学反应，或使一些蜡状原料，如化妆品中最常用的硬脂酸、十六醇、蜂蜡和白蜡等熔化。非离子表面活性剂作乳化剂的很多体系在比室温高的相转变温度附近或以上的温度较易乳化。此外，可能需要加热，以降低液态的粘度，使乳化较易进行。

在化妆品乳状液中使用蜡状原料的量少于20％，常常质量分数只有总配方量

的2%～3%。在很多应用中，没有必要为了乳化小量蜡状物质，而将全部原料由室温加热到高的温度。低能乳化的原理主要是将热能选择地应用于需要能量的过程。它的应用不仅可降低能耗，而且可以大大地提高生产效率。

LEE与有时称作“低温乳化”过程有本质的区别。大多数化妆品乳状液是在70～90℃进行乳化制备。低温乳化只是降低温度的低温乳化方法(也称冷乳化)，由于它不适用于含蜡、高碳醇等高熔点原料的配方，因此，应用范围很狭窄。LEE可根据被乳化体系的要求，在设定的温度下进行，它是更富有弹性和实际的方法。

传统的间歇式制造化妆品乳状液的工艺过程是首先在两个容器内分别将内相和外相的原料加热和熔化或溶解，然后将内相加入外相中(或外相加入内相)，使它们结合形成一种乳状液。为了减少香精的损失或不希望的化学反应，一般在包装以前将化妆品乳状液冷却至室温。

图2－4－23A中，h和H分别代表传统的间歇式制造化妆品乳状液时输入给内相和外相的热能。假设最终的乳状液利用循环的冷却水使之冷却至室温，忽略过程中的热损耗，冷却水从乳状液移除的热能粗略等于$h+H$。

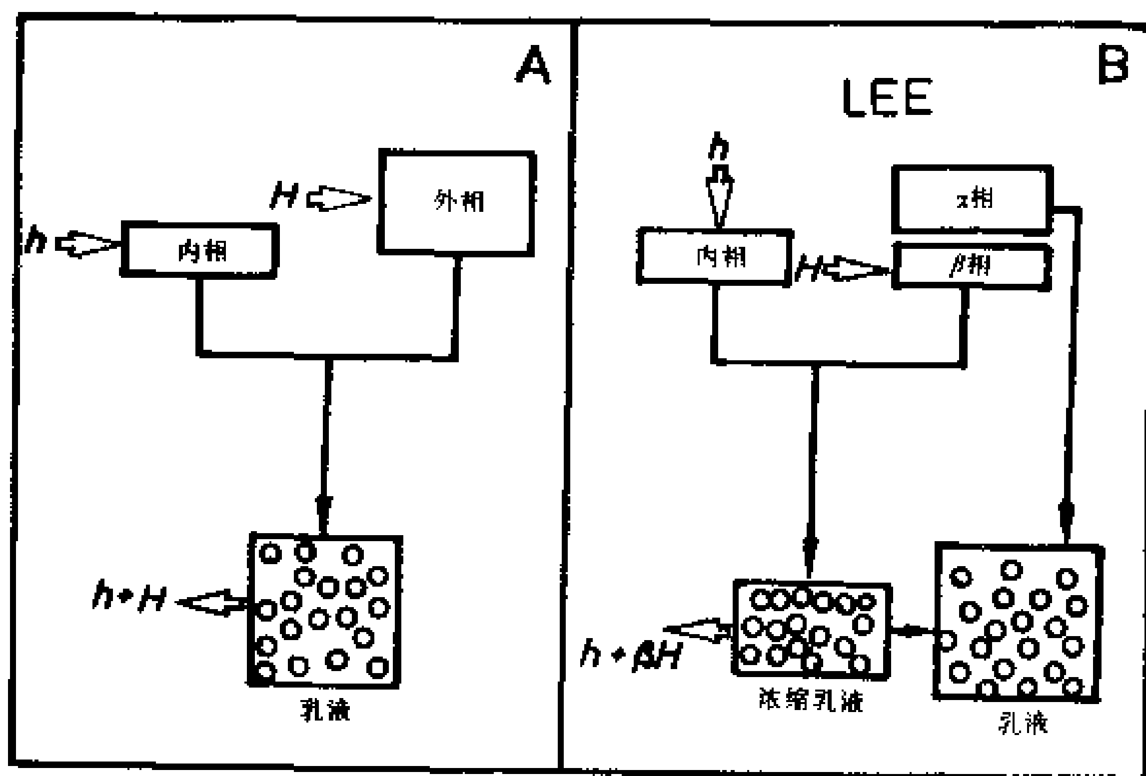


图 2－4－23　传统的乳化过程(A)和低能乳化(B)的流程图

LEE法的原理较简单，其主要构想是为了达到有目的加热(即熔化、溶解、促进化学反应或使乳化容易进行等)，不必要把全部外相加热。实践LEE过程可有不同的方法。最简单的方法是在间歇式生产过程中，保留一部分外相不加热，这部分称为α相(图2－4－23B)。只有一部分外相(β相)被加热，并与内相结合形成浓缩乳状液，然后，浓缩乳状液与保留那部分外相(α相)混合，并完成乳化过程。两部分外相分别用α和β代表，$\alpha+\beta=1$。如图2－4－23(B)所示，整个乳化过程，供应给体系的总能量为$h+\beta H$，LEE法节约能量是很明显的。LEE节能数量取决于α值和外相/内相比。显然，对于给定的配方，α值越大，节能越多。当乳状液的外相/内相比越大，LEE法更有利。

LEE法可应用于O/W和W/O型乳状液的制备。由于O/W型乳状液的外相一般为水，水在室温下为液体，LEE法应用较容易实现。

二、低能乳化的实际应用

(一) LEE工艺的两种稀释法

在LEE工艺过程中，α相的引入对浓缩乳液的稀释是重要的操作。大致可分为两种方法，图2－4－24(A)是将α相引入浓缩乳液C，称为“α引入浓缩液”法，简称α↓C法。图2－4－24(B)是将浓缩乳液C引入α相，称为“浓缩液引入α”法，简称C↓α法。

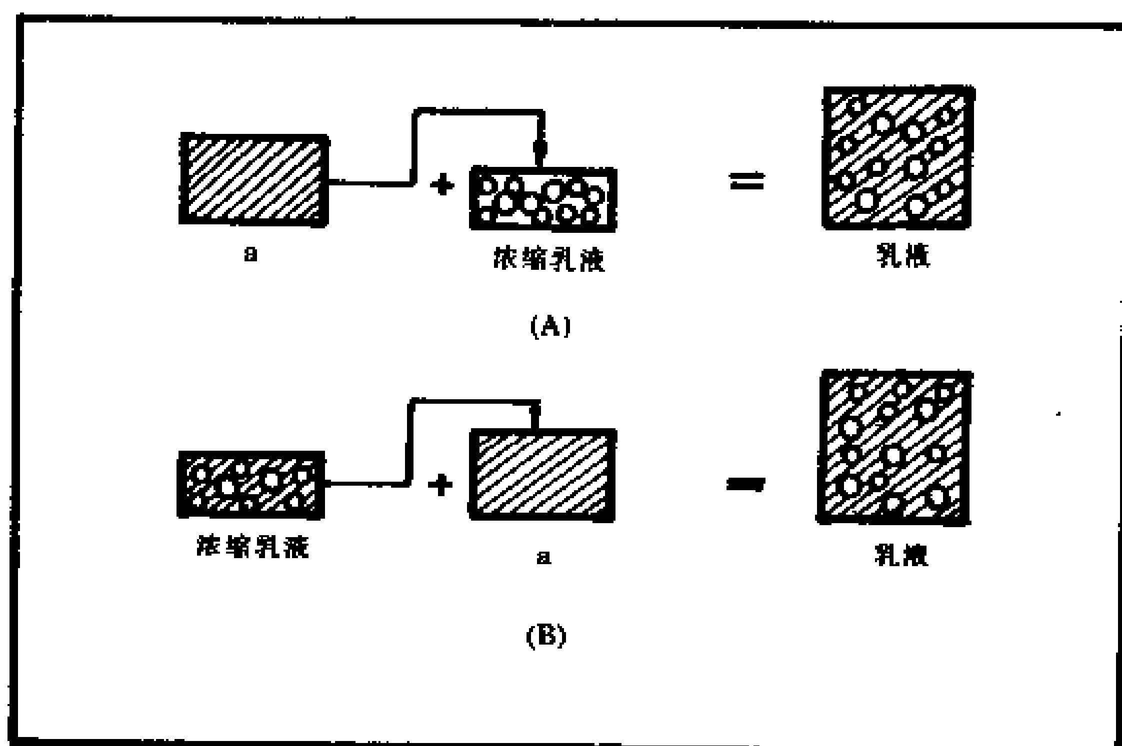


图 2－4－24 LEE工艺的两种稀释法

一般，α↓C法稀释操作平稳，干扰少，而C↓α法是将高温浓缩乳液直接加入常温的α相，引起骤冷，若加入速度过快或搅拌不充分，制成的乳液粒子可能凝聚，稳定性差。但是，若加入速度和搅拌速度控制得当，也能制出良好的乳状液。

LEE也可用连续乳化法，加热的β相和内相混合形成浓缩乳液，用第一热交换器冷却，在进入第二热交换器之前，用计量泵精确地加入α相，混合稀释，最后进入第二热交换器，冷却至必要的温度，由于α相没有加热，冷却效果好，并能减轻热交换器的负担。其工艺过程如图2－4－25所示。

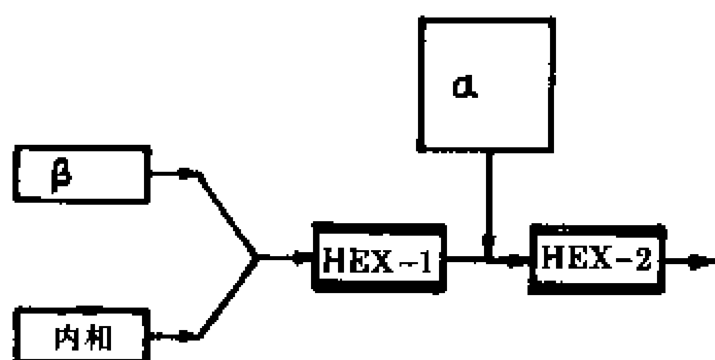


图 2－4－25 连续乳化法的LEE应用例

HEX—1：第一热交换器

HEX—2：第二热交换器

(二) 非离子乳状液

使用LEE法时，经常遇到的一个问题是浓缩的乳液相转变，特别含固量高的乳状液更为突出。在化妆品乳状液中，使用含聚氧乙烯的非离子表面活性剂作为乳化剂较普遍。很多这类乳状液的相转变温度与乳化温度很接近，在利用LEE法时，应格外小心，避免工艺过程可能出现的困难。

在LEE工艺过程中，α值的大小和乳化温度与制得的平均粒径(D)有密切的关系。α值对乳状液粒子的影响有三种类型：几乎无影响；α值过大，粒子增大；α值超过某值粒子变细。图2－4－26代表含轻质矿物油质量分数为57%(外相)和含水质量分数为30%(内相)的

W/O型非离子乳状液的α值与D的关系。横坐标α_o表示留在α相的矿物油的百分数。由图2－4－26中的数据可看出，在80℃，α_o值为70％时，LEE法可得到D值较小的乳状液。在α值70％～80％之间，乳状液平均液滴直径明显增大，计划制备W/O型乳状液变成较不稳定的O/W乳状液。有时当α相添加完毕后，O/W型乳状液可转变为W/O型乳状液，但这种转变往往很困难，特别是α相加入速度很快时更是如此。

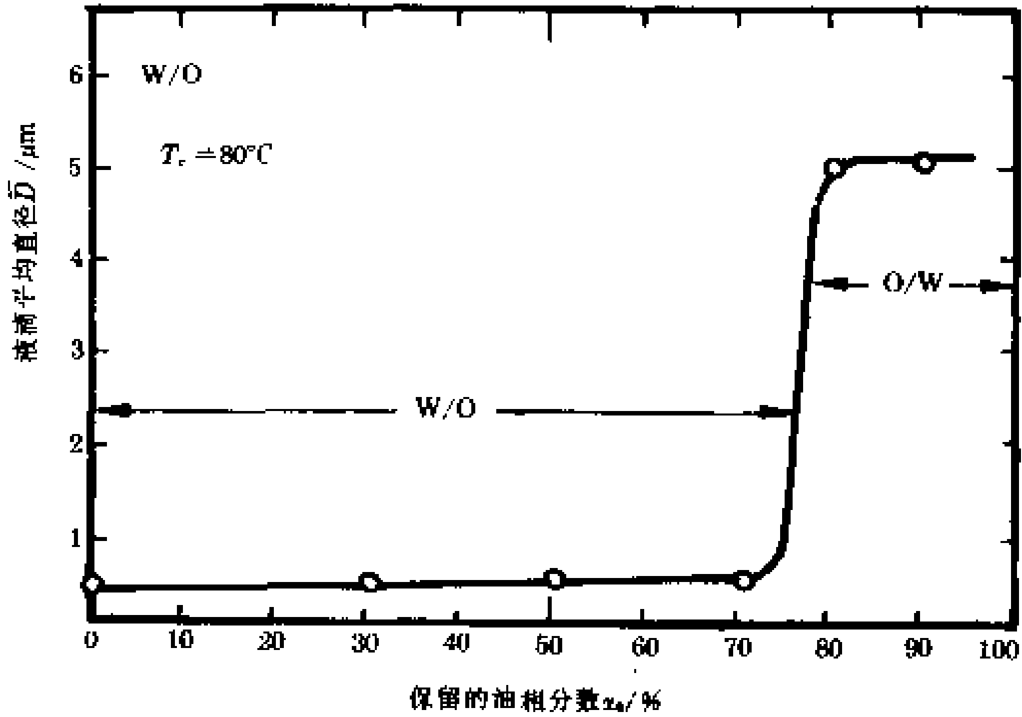


图 2－4－26　α↓C稀释法时，非离子W/O乳状液α_o对液滴平均直径的影响

对于O/W型非离子乳状液也有相似的情况(图2－4－26)，当α值小于0.6时，可得到平均液滴直径小于2μm的乳状液。如图2－4－27所示，采用C↓α稀释法，当α值大于0.7，生成浓缩乳液时，转变为W/O，但当全部α相添加完毕后，又转变为O/W乳状液。图2－4－27中垂直的虚线表示浓缩乳状液类型的转变点。在α＞0.7的范围所生成的最终乳状液有粗的液滴(5.1～8.3μm)。

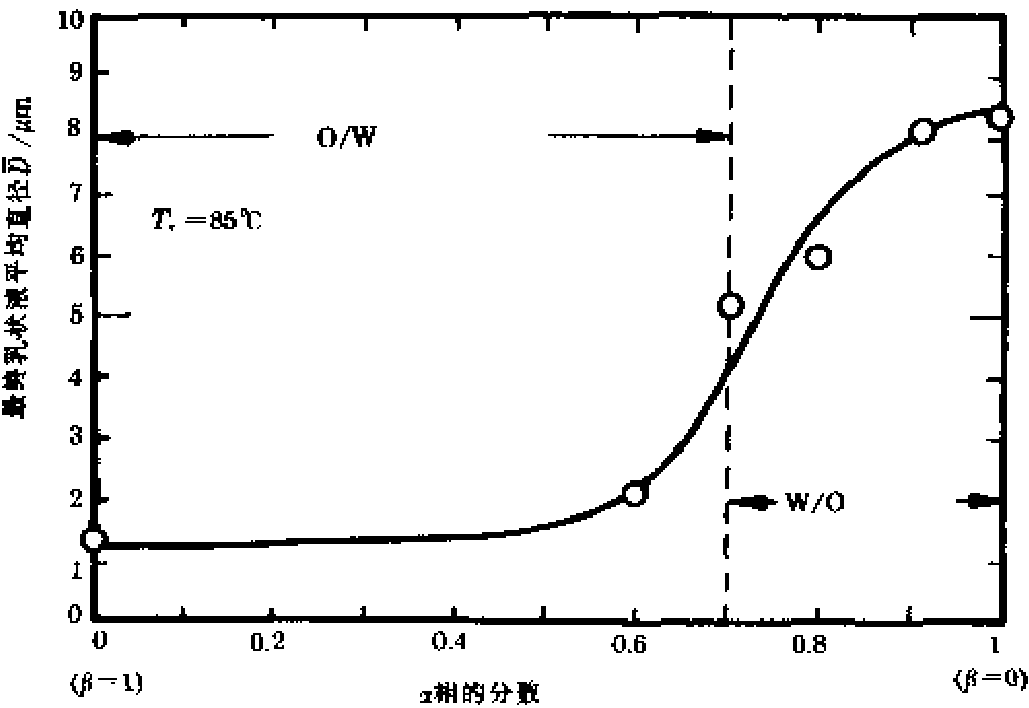


图 2－4－27　C↓α稀释法时，浓缩乳状液相转变对O/W非离子乳液的影响

在高α值的范围内，往往发生较粗的乳状液。然而，也有一些例外的情况，在高α值范围内平均液滴直径明显地减小(图2－4－28)，在保留作稀释用水相的质量分数α_H值大于

70%，产生极细的液滴，其液滴的平均直径达到亚微细粒子的范围。对于给定体系，可能存在一个较合适的范围，这范围是需要通过实验来确定的。

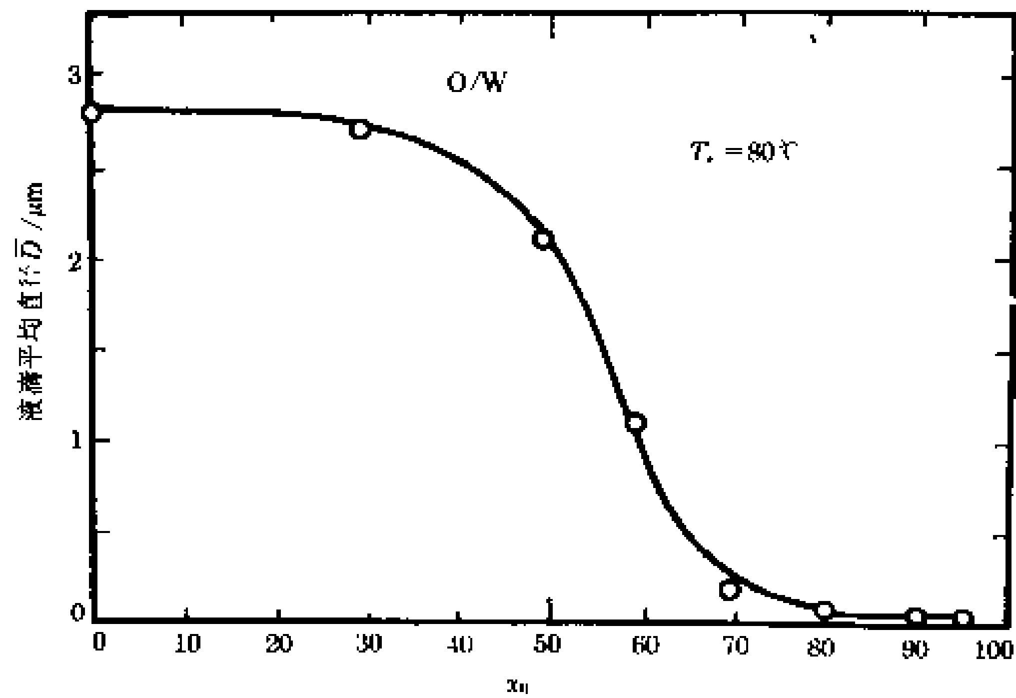


图 2-4-28 α↓C稀释法，O/W型非离子乳状液x_H对液滴平均直径的影响

乳化温度是非离子乳状液LEE过程重要的参数。在LEE过程中，乳化温度对浓缩乳状液的粘度、化学反应程度、表面活性剂的迁移和吸附都有很大的影响。这对最终乳状液的液滴大小分布和流变性质都有影响。图2-4-29给出了利用α↓C稀释法，在50～80℃4个温度下制备的O/W型非离子乳状液的乳化温度和乳液平均液滴直径及α值的关系。对这样的体系，温度越低，产生的乳状液越粗，在每个温度下，位于α约为0.8处，产生最细的乳液。

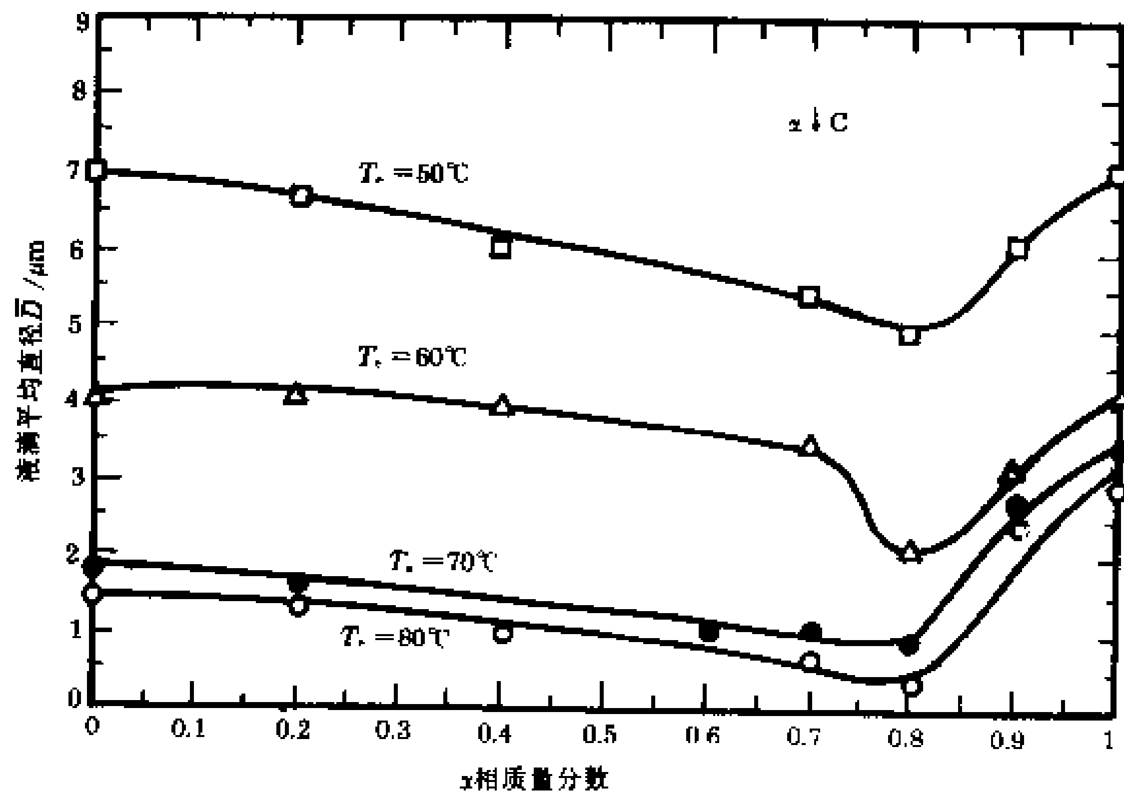


图 2-4-29 非离子乳状液乳化温度的影响

当使用不同的稀释方法制备相同组分的乳状液时，也会得到不同的结果，如表2-4-11所示。利用C↓α稀释法，当乳化温度高于75℃时，平均液滴直径大于10μm；当乳化温度低于72℃时，液滴变得较小(≤1μm)；在70～75℃之间液滴直径突然下降，这可能是由于这些

非离子乳状液在70℃附近存在相转变温度的缘故。与α↓C稀释法不同，用C↓α稀释法制备乳状液，浓缩的乳状液经受骤冷，如果乳化是在高于PIT的温度进行，非离子的浓缩乳状液可能转相为W/O型，当热的W/O浓缩乳状液直接加入冷的α相时，不可能产生平稳的相转变，其结果产生较粗的乳状液。

表 2-4-11　　C↓α稀释法制备的非离子乳状液的平均液滴直径(α=0.7)

乳化温度/℃	平均液滴直径/μm
80	>10
75	>10
70	0.5～1
65	0.5～1

根据Lin实验结果，使用LEE法制备乳状液，在稀释前浓缩乳状液的温度对乳液的液滴平均粒径和类型都有影响(图2－4－30)。由图2－4－30中的数据可看出，稀释前的温度低于70℃的浓缩乳状液稀释后可制得较细的乳状液。

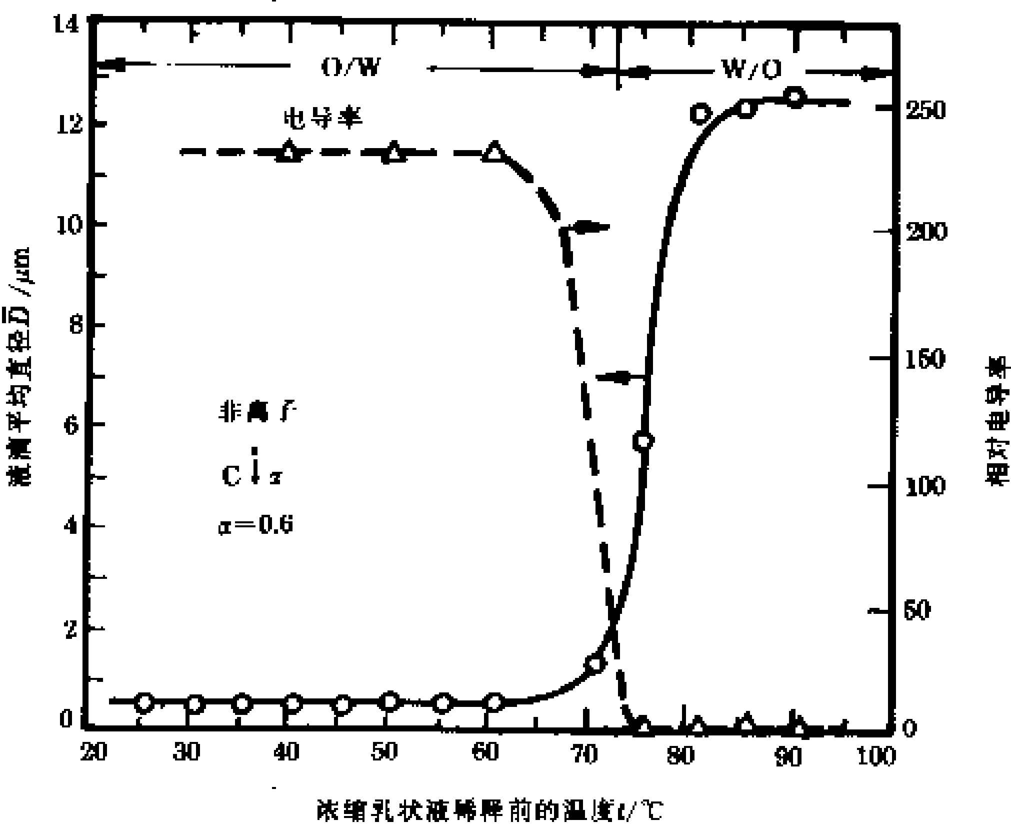


图 2－4－30　相转变对浓缩乳状液的影响

(三) 阴离子和阳离子乳状液

阴离子乳状液在化妆品中应用也较广泛。由于阴离子乳状液一般不表现出PIT，所以，其性能与非离子体系不同。三乙醇胺/硬脂酸皂是化妆品乳液最流行的阴离子乳化剂，一般，它是由硬脂酸和三乙醇胺在体系内反应生成的。Lin的实验结果表明(图2－4－31)，在80℃乳化时C↓α法和α↓C法的结果很接近，稀释方法对乳状液的平均液滴直径影响不大。乳化温度越高，液滴的平均直径越小，低于65℃产生粗的液滴。在80℃乳化时，α值大于0.6产生粗乳状液，乳化温度降低时(如T_e＝70℃)，出现粗乳状液的α值下降。这可能是由于低温时皂化不完全的缘故。

由阳离子乳化剂脂肪基二甲基氯化铵稳定的阳离子乳液在70℃时，用两种不同的稀释方法的结果如图2－4－32所示。在60～80℃范围内，温度影响较小。两种稀释方法在

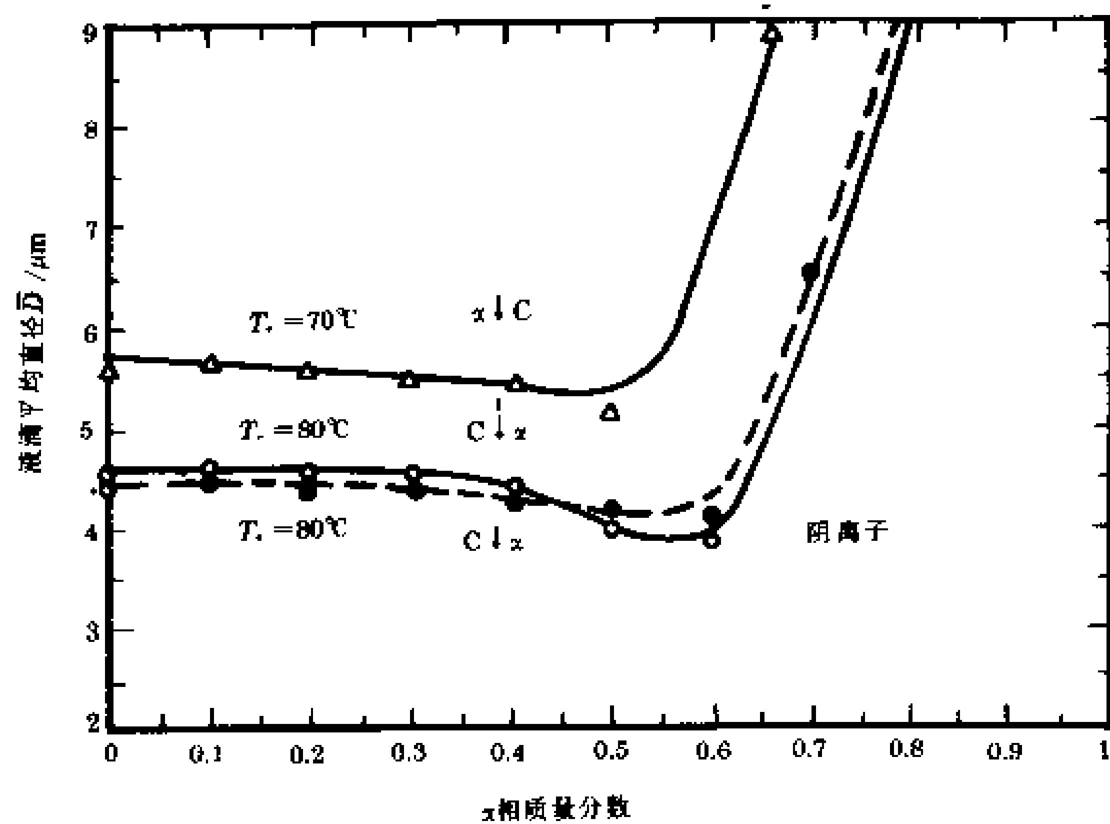


图 2-4-31　乳化温度对阴离子乳状液的影响

α<0.8时，两者的$\bar{D}$—α曲线接近平行。α>0.9时，用C↓α稀释法制得的乳状液液滴变得很粗和乳状液不稳定。

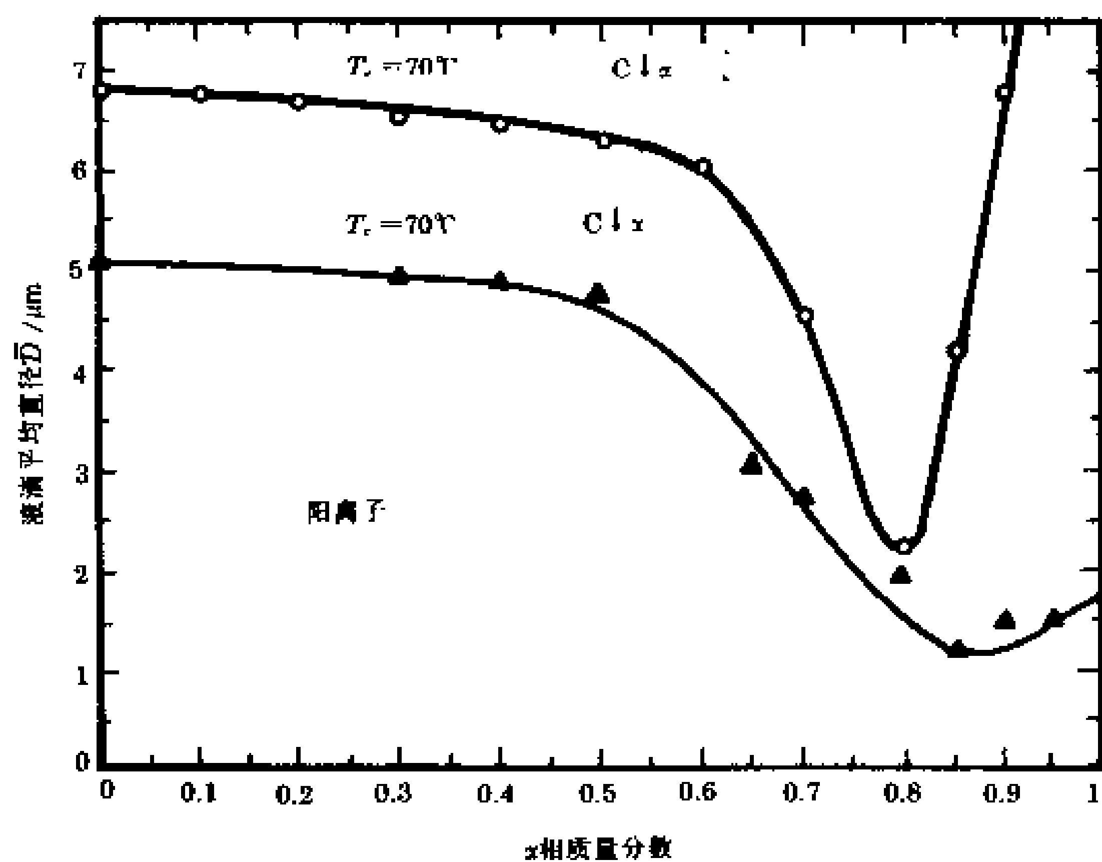


图 2-4-32　不同的稀释法对阳离子乳状液的影响

参考文献

〔1〕 Charles Fox: Cosmetic Emulsions, in Emulsion and Emulsion Technology PartⅡ, Lissant K,J. eds, Marcel Dekker, Inc., 1974,pp.702～933

〔2〕 Breuer, M.M. Application in the Cosmetic Industry, in Encyclopedia of Emulsion Technology Vo1.2,: Application of Emulsions, Marcel Dekker, Inc., New York, 1984
〔3〕 Rosen, M.J.: Surfactants and Interfacial Phenomena, 2nd Ed. John Wiley & Sons, New York 1989, pp.304~337
〔4〕 Myers, D: Surfactant Science and Technology, VCHPublisher, Inc. New York,1988, pp209~254
〔5〕 Idson, B: Surfactants for Cosmetic Macroemulsions Properties and Application, in Surfactants in Cosmetics, Rieger, M.M. eds, Marcel Dekker, Inc., 1985, pp1~28
〔6〕 Becher, P. and Schick, M.J: Macroemulsions, in Nonionic Surfactants－physical Chemistry, Marcel Dekker, Inc., New York, 1987.pp.435~492
〔7〕 Knowlton, J.and Pearce, S: Handbook of Cosmetic Science and Technology, Elsevier Advanced Technology, oxford, 1993,pp95~118
〔8〕 Wilkinson, J.B. and Moore, R.J.: Harry's Cosmeticology, Chemical Publishing Company, Inc., New York, 1982,pp729~756
〔9〕 Lochhead, P.Y. et al.: Novel Cosmetic Emulsions, Cosmetic & Toiletries, Vol.101, No.11, 125~138(1986)
〔10〕 P.贝歇尔著:《乳状液—理论与实践》修订版，北京，科学出版社，1978。
〔11〕 吉田時行等共编:《新版界面活性剤ハンドブック》，226—244页，工学圖書株式社版，1987。
〔12〕 Orr, C.: Emulsion Droplet Size Data, in Encyclopedia of Emulsion Technology Vol.1, Basic Theory, Becher, P.eds, Marcel Dekker, Inc., New York 1983,pp 369~404
〔13〕 Farinato, R.S.: Optical Properties of Emulsion, in Encyclopedia of Emulsion Techonology, Vol.1, Basic Theory, Becher, P.eds, Marcel Dekker, Inc., New York, 1983.pp. 439~480
〔14〕 Walstra, P.: Formation of Emulsions, in Encyclopedia of Emulsion Technology, Vol.1, Basic Theory, Becher, P.eds, Marcel Dekker, Inc., New York, 1983, pp,58~127
〔15〕 Tadros, T.F.: Emulsion Stability, in Encyclopedia of Emulsion Technology, Vol.1, Basic Theory, Becher, P. eds, Marcel Dekker, Inc., New York, 1983, pp,129~285
〔16〕 Lochhead, R.Y.: Emulsions, Cosmetics & Toiletries, Vol.109, No.5, 93~103(1994)
〔17〕 Eccleston, G.M.: Application of Emulsion Stability Theories to Mobile and Semisold O/W Emulsions, Cosmetics & Toiletries, Vol.101, No11, 73~92(1986)
〔18〕 Klein, K.: Improving Emulsion Stability, Cosmetics & Toiletrie, Vol. 99,121~126(1984)
〔19〕 Dahms, G.: Properties of O/W Emulsions with Anisotropic Lamellar Phases, Cosmetics & Toiletries, Vol.101, No.11, 113~115(1986)
〔20〕 Friberg, S. eds著，王果庭等译:《食品乳状液》，第一版，第1~25页 北京，轻工业出版社，1989年。
〔21〕 Shinoda, K and Kunieda.H.: Phase Properties of Emulsions: PIT and HLB, in Encyclopedia of Emulsion Technology, Vol.1, Becher.P eds, Marcel Dekker, Inc., New York, 1983,pp.337~367
〔22〕 Fox, C.: Rationale For The Selection of Emulsifying Agents, Cosmetics & Toiletries, Vol.101, No.11, 25~44(1986)
〔23〕 Sowada, R.and Mc Gowan, J.C: Calculation of HLB Values, Tenside Surf. Det. 29 Jahrgang, Heft 2,109~113(1992)
〔24〕 Prince, L.M.: HLB Emulsifier Selection System, in The Chemistry and Manufacture of Cosmetic Vol.Ⅲ. pp25~37, deNavarre, M.G. eds, Continental Press, Orlando, 1975

〔25〕 Marszall. L,: HLB of Nonionic Surfactants PIT and EIP Method, in Nonionic Surfactants－Physical Chemistry, Marcel Dekker, Inc. New York and Basel, 1987.pp.493～547
〔26〕 Satio, H. and Shinoda, K., J.Coll. Interfac. Sci., 32：647(1970)
〔27〕 Fox, C.: An Introcluction to Multiple Emulsions Cosmetics & Toiletries, Vol.101, No.11,101～112(1986)
〔28〕 Luca, M.D. et al: A Stable W/O/W Multiple Emulsion, Cosmetics & Toiletries, Vol. 105, No.11,65～69(1990)
〔29〕 松本孝雄:《简单搅拌配制W/O/W乳液》,见《日用化学工业译丛》,1988(5),53～56页。
〔30〕 姜　又运等:《O/W/O和W/O/W多相乳液生成条件的比较》,见《日用化学工业译丛》,1988(5),29～32页。
〔31〕 Matsumoto, S.: W/O/W—Type Multiple Emulsions, in Nonionic Surfactants—Physical Chemistry, Schick, M.J. eds, Marcel Dekker, Inc. New York, 1987.pp.549～600
〔32〕 Fukuda, H., Japan Patent (Kokai) 134,029(1977)
〔33〕 BP 1,541,463(1979)
〔34〕 Mackles, L.U.S.Patent 3,395,028(1968)
〔35〕 Prybiski, C. et al.: W/O/W Multiple Emulsions—manufacturing and Formulation Considerations, Cosmetics & Toiletries, Vol.106,No.11, 97～100(1991)
〔36〕 Bader, S. et al.: Three－Phase Emulsion: Perfluoropolyether－Oil－water. Cosmetics & Toiletries, Vol.101,No.11,45～48(1986)
〔37〕 Andrew, J.: Liquid Crystals in Multiple Emulsions, Cosmetics & Toiletries, Vol.106, No.5, 53～56(1991)
〔38〕 Lin. T.J.: Low－Energy Emulsification, Fragrance Journal, No.4, 62～66(1989)
〔39〕 Lin, T.J.: Low－Energy Emulsification, in Surfactants in Cosmetics, Rieger, M.M. eds, Marcel Dekker, Inc., New York, 1985,pp.87～101
〔40〕 Förster, Th and Tesmann, H.: Phase Inversion Emulsification, Cosmetics & Toiletries, Vol, 106, No.12, 49～52(1991)

第五章　泡沫和消泡

泡沫是气体(不连续相)分散于液体(连续相)中的分散体系。由于气体与液体的密度相差很大，故在液体中的气泡会很快地上升至液面［图2－5－1(a)］，形成以少量液体构成的液膜隔开气体的气泡聚集物［图2　5－1(b)］，即通常所说的泡沫。与其他气/液分散状态气泡(bubble)、液体泡沫(froth)和喷雾不同[图2－5－1(c)和(d)]，泡沫的形态上的一个特点是作为分散相的气泡常常为多面体，像蜂巢状的结构，而不像乳状液或上述几种气/液分散体系那样，分散相的液体或气体经常是以球状或椭球状的形态存在的。

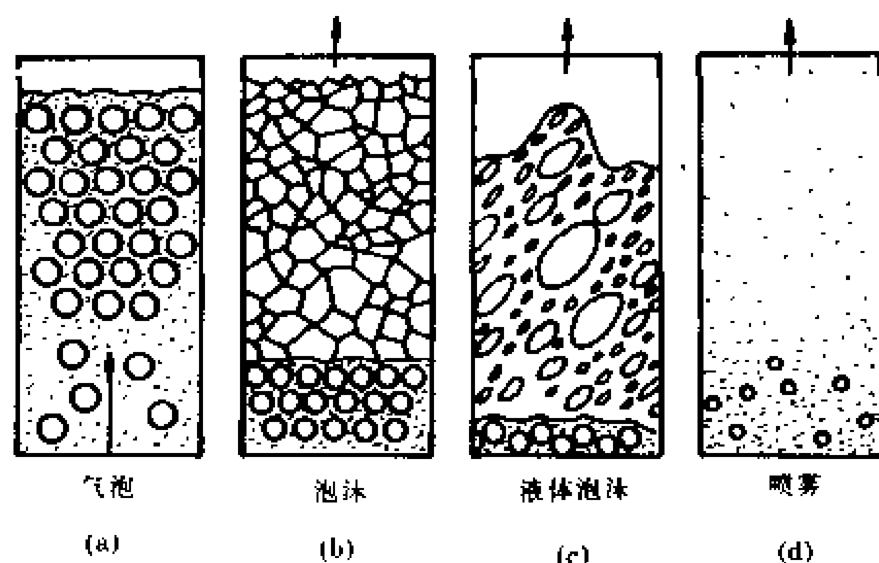


图 2－5　1　气/液分散状态[1]

泡沫与工业和日常生活关系很密切，按照不同的目的，有时需要利用泡沫，而有时却要抑制或消除泡沫。工业上，应用泡沫的实例包括泡沫灭火、浮选、泡沫分离，聚合物泡沫的绝缘和保温、泡沫橡胶和泡沫建筑材料等。反之，需要抑制泡沫的实例包括溶液浓缩、过滤、减压蒸馏、发酵过程消泡、低泡洗涤剂等。在洗涤剂和化妆品工业中，泡沫在改善产品的感观性质，增加其商品价值和消费者的可接受性方面都起着很大的作用。

第一节　泡沫的形成及其弹性膜理论

一、泡沫的形成

当空气或其他气体通入液体中，气体被液膜包围，气泡上升向液面移动，逐渐膨胀，形成泡沫。泡沫或多或少的具有蜂巢式气泡的结构，泡壁是由近似平行平面的液膜组成。这些双面膜称为泡沫薄层。三个或更多的气泡汇聚在一起［图2－5－2(a)］，薄层呈弯曲状，凹面向气泡，形成所谓Plateau交界或Gibbs三角［图2－5－2(b)］。

由于表面或界面张力的作用，两相界面的两侧有压力差，并且凹面那一侧的压强大，故界面两侧呈弯曲的形状，如果液面不是球形的一部分而是任意曲面，设曲面的主要半径

为R_1和R_2，通过该曲面的压力差Δp可用Laplace方程(见式4.6)计算，即：

$$\Delta p=\gamma(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2})$$

在气泡之间平面隔壁部分的曲率为0[即图2－5－2(b)A处，$R_1=R_2=\infty$，$\Delta p=0$]。在Plateau交界曲率最大，在P处液膜面界两边的压力差比泡沫中任意地方都大，即$\Delta p>0$，而每个气泡内的气体压力p是相同的，而且$p-p''=\Delta p$，则$p>p''$，在A处的压力$p'=p$，所以在Plateau交界处(P点)的压力$p''<p'$。于是，泡膜中的液膜流向Plateau交界处而引起膜壁的薄化，这就是泡沫的排液过程。在泡沫柱的情况下，还存在另一种排液过程，液体因重力作用而下降，泡沫柱上部的液膜最薄，下部的液膜最厚，但这仅仅在液膜较厚时才有显著作用。当液膜变薄至某一临界厚度(5～10nm)时，则导致液膜坍塌，泡沫破坏。

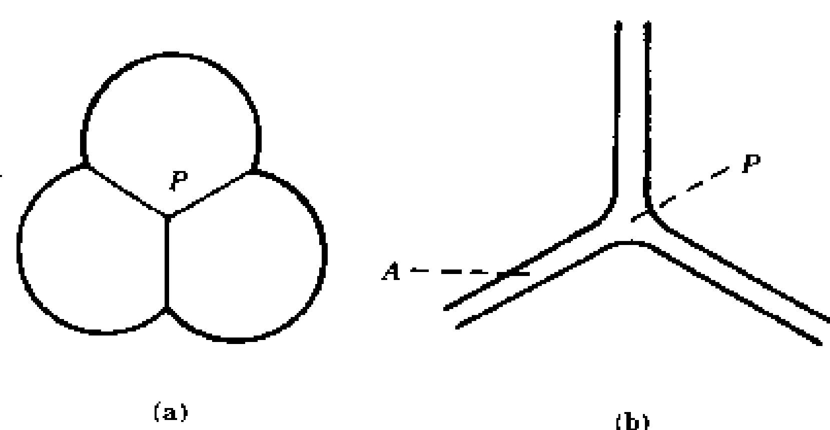


图 2－5－2 Plateau交界和曲率所致泡膜薄化

根据经验，纯液体不能形成稳定的泡沫。相似于类似的物质(例如亲水性物质的水溶液)的混合物形成泡沫的能力也不显著。引入纯液体中的气泡相互接触会立即破坏，或液膜很快地被排出，而由液体中排出。若能形成较稳定的泡沫，必须在界面上吸附具有表面活性的溶质。在L/G界面每边都有表面活性剂分子的吸附单分子层，构成每个泡沫单元之间的液膜。吸附膜具有阻止气泡周围薄层液膜局部变薄的能力。这种通称为膜弹性的性质，它是产生泡沫的必要条件；但具备这条件的体系不一定能产生持久的泡沫。形成的泡沫可以是持久的或暂时的，由于泡沫是热力学不稳定的体系，通常，把持久性较好的泡沫称为亚稳态泡沫，暂时的泡沫称为不稳定泡沫。

表面活性剂生成泡沫的能力和其它性能(如洗涤、润湿性能)并无一定关系。一般人往往认为，起泡力强的洗涤剂，其去污力也好，实际上并非如此，例如，一般非离子表面活性剂的起泡性能远不如普通肥皂，但其洗涤作用却比肥皂好。因此，不能简单地把起泡性能作为评价表面活性剂好坏的唯一标志。

二、泡沫形成的弹性膜理论[2～3]

要使液体形成泡沫，包围气泡的液膜必须具有弹性，它能迅速地对抗液膜局部薄化或伸张所加的应力，利用泡沫液膜物质的位移产生的恢复力与之抗衡。即伸张和薄化每一过程必定产生恢复力，以对抗伸张和薄化。因而，像橡胶带伸长一样，膜的位移量越大，恢复力必然增大。表面活性剂的存在则赋予液膜以表面弹性。

表面活性剂溶液的膜弹性理论是Marangoni和Gibbs分别提出来的。通常，把这样的

表面张力的"修复"作用称为Gibbs－Marangoni效应。

(一) Marangoni效应

Marangoni根据表面活性剂溶液局部表面张力发生变化，使其表面张力恢复至平衡值需要一定时间，从动表面张力(或表面张力瞬时值)的角度出发，提出了表面张力梯度的修复作用，称为Marangoni效应。认为当泡沫表面受外界扰动时，液膜局部地方发生变薄或伸张，膜的表面积增加(图2－5－3)，界面上吸附表面活性剂分子的浓度也因之减少，从而使变形区的局部表面张力暂时升高，即$\gamma_a > \gamma_b$。建立了表面张力梯度的概念，其结果在表面压$\pi = \gamma_a - \gamma_b$的作用下，液膜的液体由泡沫周围较厚液膜部分($b$处)流向液膜较薄部分。因面，变薄部分自动地从周边吸入液体，结果使因扰动而变薄的区域又重新变厚，防止液膜进一步减薄，这就是所谓Marangoni效应。

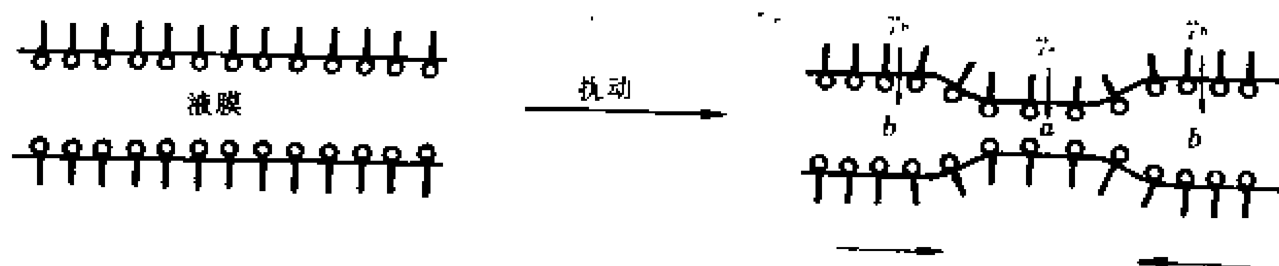


图 2－5－3　表面张力梯度的修复作用(Marangoni效应)

Marangoni效应只在稀溶液和有限浓度范围内有效。浓度太稀时，溶液的表面张力接近纯溶剂的表面张力，表面张力梯度所产生的修复作用不足以使液膜经受热和机械的冲击。

(二) Gibbs效应

Gibbs从另一角度分析弹性膜，认为表面活性剂浓度小于cmc时，其溶液的表面张力随浓度增大而减少，从平衡表面张力的角度出发，提出膜弹性理论，称为Gibbs效应。Gibbs假定在液膜局部区域变薄或膨胀时，液膜内溶液下层溶质的消耗使表面张力升高。并假定泡沫液膜中表面方向的长度远大于垂直于表面的距离(即液膜厚度比长度小得多)，因此，液膜沿垂直方向建立平衡比沿水平方向要快得多。可以认为，液膜是一个体积一定、溶质质量一定的独立单元，在这一单元内，随着液膜表面的变化，保持其表面张力的平衡。如果液膜某一部分扩展，表面积增大，液膜变薄。然而，如果液膜较薄，表面垂直下方溶液中溶质的浓度可能不足以维持当液膜膨胀时表面活性剂在表面上的浓度，这将使变形部分的平衡表面张力升高，于是液膜表面形成了表面张力梯度，这称为Gibbs效应。这种效应只是在某一浓度范围内有效。如果浓度十分低，随浓度的变化表面张力变化则太小，以致产生的表面张力梯度不足以防止液膜进一步变薄和可能发生的坍塌。另一方面，如果浓度远高于cmc，则随着液膜表面积的增加而引起表面张力的变化也太小，以致不能防止液膜的破坏。而表面活性剂溶液在一定浓度下(cmc值附近)起泡能力达到最大。这是因为在cmc附近，膜弹性达到最大，起泡能力也就最大。

综上所述，尽管Marangoni效应和Gibbs效应的出发点不同，但这两效应都取决于$d\gamma/dA > 0$($d\gamma/dA$是表面张力对表面积瞬时变化率)，从而在变形表面上形成表面张力梯度，如上所述，构成对变形液膜的修复作用。

三、影响泡沫稳定性的主要因素[2]

泡沫的稳定性是指泡沫存在的持久性，即泡沫存在"寿命"的长短。在讨论时应将"起泡力"和"泡沫稳定性"两个概念加以区别。"起泡力"是指泡沫形成的难易程度和生成泡沫量的多少。由于泡沫液膜的破裂，界面积减少的过程是一个自发的过程，所以，泡沫是热力学不稳定体系。所谓泡沫稳定性只是相对而言，泡沫一旦形成，它就处于液膜不断下流、蒸发、破裂的动态过程中。泡沫破坏过程，主要是隔开气体的液膜由厚变薄，直至破裂的过程。因此，泡沫的稳定性主要决定于排液快慢(即影响液膜保持厚度)和液膜的强度。以下列举有关因素，并作初步的分析。

(一) 液膜排液

所谓液膜排液是指泡沫膜中的液体流走而使液膜变薄，当液膜变薄达到临界厚度(5～10nm)时，液膜自发地破坏。液膜排液的程度和速度是决定泡沫稳定性的重要因素。液膜排液是在两种作用下发生的，即重力和表面张力的作用。

1. 重力排液

在泡沫刚形成时，液膜较厚，液膜中的液体因重力作用而发生自上而下的流动，伊滕光一指出重力排液速度为：

$$\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}=g\rho\delta^3/12\eta \tag{5.1}$$

式中，$\mathrm{d}v/\mathrm{d}t$为单位时间排液量，即排液速度；ρ为溶液密度；δ为泡沫液膜的厚度；η为溶液粘度，g为重力加速度。

由5.1式可知，重力排液速度与溶液粘度成反比，利用增稠剂增加溶液的粘度或液晶相的生成，可阻止或延缓重力排液，增加泡沫的稳定性。随着膜的厚度变薄，重力排液急骤下降，当液膜较薄时，液膜外表面取向的单分子层对余下部分液体的粘度有很大的影响，单分子层产生的取向力可透入薄的液膜深处，使下层的水分子极化。在100nm的液膜中，水的粘度为正常情况下的2倍，而在20nm厚的液膜中为一般水的5倍。

2. 表面张力梯度排液(毛细管排液)

膜排液到一定程度，δ很小，重力排液忽略不计。在这样情况下，如上所述(图2－5－2)在泡沫中各气泡相交处形成所谓Plateau交界。在图2－5－2中A处与P处之间存在压力差，液体会自动从A处流向P处，结果使液膜变薄。这就是由于A处和P处的界面两边的表面张力梯度不同，导致A处的压力高于Plateau交界(P)处，引起排液，这称为表面张力梯度排液(或称毛细管排液)。

(二) 通过液膜的扩散(液膜的透气性)

一般形成的泡沫中，气泡总是大小不均匀的。小泡沫中，气体压力比大泡沫高。气体会自高压的小泡透过液膜扩散至低压的大泡中，使小泡变小，大泡变大，最终泡沫破坏。不同半径的R_1和R_2气泡之间的气体扩散速度q可用下式表示：

$$q=-JA\Delta p \tag{5.2}$$

式中，J为扩散过程的渗透率；A为两气泡之间扩散过程的有效垂直面积；Δp为两气泡之间的压力差，$\Delta p=2\gamma(\frac{1}{R_1}-\frac{1}{R_2})$；$\gamma$为溶液的表面张力。

方程式5.2中的负号表示扩散向低压方向进行。小气泡内的压力较大气泡高($\Delta p = 2\gamma/R$)。气泡变大可能改变泡沫的特性，由球型泡沫变成多面体的泡沫，增加Plateau交界的曲率，增强液体流向Plateau交界的作用，气泡变化必然引起泡沫中气泡的重排，重排引起的机械冲击作用，可能会导致某些部位液膜的破坏。

扩散方程的J值与两界面气体迁移的阻力和界面间液体的性质有关。实验研究表明，气体的扩散是通过液层表面膜内表面活性剂分子之间的水孔隙进行的，因而，可以预言表面膜内表面活性剂分子堆积较密，会降低气泡之间气体扩散的速度。与这结果一致，随着亲油基碳原子数的增加和亲水基相对分子质量的减小，气体扩散的界面阻力会增加。添加小量的月桂醇会明显地降低月桂醇硫酸酯钠盐表面膜的渗透率，这可能在膜上形成缔合物，使渗透率降低的缘故。

(三) 表面粘度的影响

表面粘度是泡沫稳定的重要因素。因为决定泡沫稳定性的关键因素是液膜的强度，而液膜的强度主要取决于表面吸附的坚固程度，液膜坚固程度可以用表面粘度来量度。

从定性的角度看，在大多数情况下，泡沫的稳定性与表面粘度有关，但这种关系现今还不十分清楚。然而，比较公认的看法是：表面粘度非常低的(即"气体"单分子膜)或粘度非常高的("固体"单分子膜)膜，所产生的泡沫均是不稳定的。在这样两种情况下，膜的弹性低。此外，表面粘度过高，可能减慢了通过表面迁移机理使变薄部位自身修补的作用。

液晶的存在和粘度增高，可能增加泡沫的稳定性，例如对于表面活性剂、脂肪醇、水的三元体系，含有液晶的溶液可产生稳定的泡沫，液晶的粘度高，使液膜排液速度下降。

(四) 双电层的存在和厚度的影响

离子型表面活性剂用作起泡剂时，由于表面吸附的结果，表面活性剂离子将富集于表面上，泡沫的液膜带有相同的电荷。液膜较厚时，液膜的两个表面排斥作用不很显著，当液膜变薄时(如<200nm)，由于液膜两边被吸附离子表面活性剂构成的离子双层的电相斥作用，可防止液膜进一步变薄(图2－5－4)。如果将电解质加于起泡的溶液，引起双电层的压缩，减少了液膜两边的电相斥作用，膜厚度变小，降低了泡沫的稳定性。

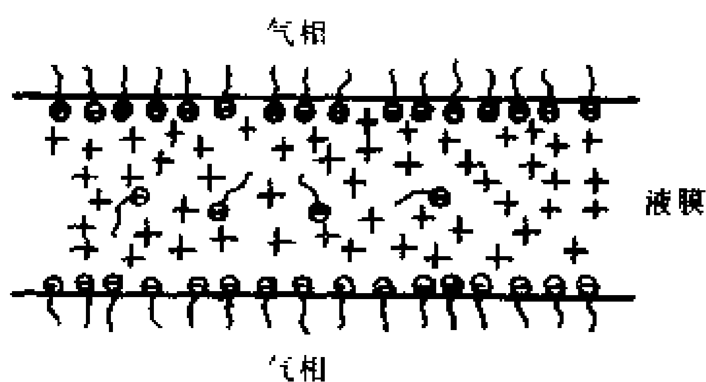


图 2－5－4　液膜双电层

第二节　表面活性剂的化学结构与水溶液起泡作用的关系[2~9]

起泡作用是表面活性剂另一重要性质。在讨论表面活性剂的化学结构与水溶液起泡作用的关系时，需要区别表面活性剂起泡作用的效率(即达到最大泡沫量所需的表面活性剂浓度)和效力［即不考虑浓度，表面活性剂溶液能产生的泡沫最大的高度(Ross－Miles法)］。此外，还需要区别"起泡力"和"泡沫稳定性"两个概念。起泡力是以起始产生泡沫的量或泡沫高度来衡量；泡沫稳定性是以泡沫破坏一半(即泡沫高度为起始高度的一半)所需

的时间，或给定时间(例如5min)后泡沫的高度来衡量。在比较不同表面活性剂的起泡作用时，还需规定测定方法(一般用Ross－Miles法)、溶液温度(40℃，60℃)、水的硬度和电解质含量等。目前使用较多的测定方法是Ross－Miles法。Ross－Miles法是根据产生泡沫的高度来测定表面活性剂的起泡能力，用5min后泡沫的高度来衡量泡沫的稳定性。

Rieger[8]认为表面活性剂的几何形状和性质在产生泡沫时起着关键的作用，提出了临界填充参数(Critical Packing Parameter,简称CPP)来确定表面活性剂在水溶液产生泡沫的特性。为此，将V定义为两亲性分子亲油部分的体积，L为亲油基的长度，A为两亲性分子亲水部分的面积，临界填充参数定义为(图2－5－5):

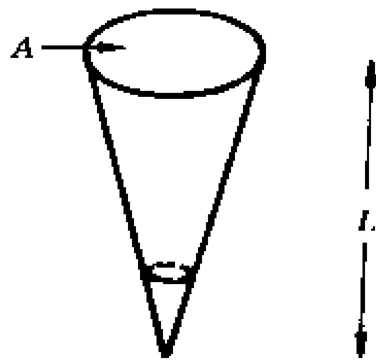


图 2－5－5 锥形表面活性剂分子示意图
(L＝亲油基的长度，A＝亲油基的面积)

$$CPP = V/AL \tag{5.3}$$

为了产生泡沫，CPP必须小于1，表面活性剂必须要可溶于水。更确切地说，产生泡沫的表面活性剂的形状应是锥形或削尖了的锥形，见图2－5－5，CPP不超过1/2。

临界填充参数未考虑亲油基的性质，主要是从泡沫的液膜结构的几何填充密度、膜弹性等方面的角度考虑泡沫生成和稳定性，它属于半经验方法。表面活性剂的化学结构与其水溶液起泡作用的关系较复杂，不同类型的表面活性剂表现出的规律性略有差别。

一、阴离子表面活性剂[1,5,6,7]

(一) 皂类

皂类是一类经典的发泡剂。在洗涤皂中，一般认为其泡沫的量主要受皂化的原料所决定(即油脂原料和皂基阳离子)。表2－5－1～2－5－3列出一些皂类的起泡能力。不同油脂制成的皂类起泡力、泡沫稳定性和起泡力随温度变化都有差别，例如牛油脂制备的钠皂产生稳定的致密的泡沫，起泡作用较慢;棕榈类制备的皂类较快地产生相似的泡沫;椰子油基的皂类起泡快和容易，并形成不稳定的闪泡。这些差别与脂肪酸组成不同有关。过量的脂肪酸的存在，对在贮存过程中液相皂粘度的增加有延缓的作用，也会降低泡沫大小和泡沫的弹性。已实证皂基中脂肪酸的存在和皂基的熟化对泡沫都有较大的影响。在皂类中，未被中和的脂肪酸对皂基的泡沫有稳定的作用。

表 2－5－1　各种皂类的起泡力

皂类名称	泡数(a)①		泡容(b)②		泡的比容积(b/a)	
	30℃	60℃	30℃	60℃	30℃	60℃
棉籽油皂	18.7	4.0	1087	1155	58.1	289
椰子油皂	36.5	7.2	980	1361	26.8	189
花生油皂	10.9	9.4	913	963	83.7	102
油酸皂	10.3	5.4	912	912	88.5	169
大豆油皂	11.7	8.2	762	1159	65.3	141
橄榄油皂	16.6	11.2	669	964	40.3	86
硬化油B皂	44.0	28.4	524	978	11.9	34

续表

皂类名称	泡数(a)[①]		泡容(b)[②]		泡的比容积(b/a)	
	30℃	60℃	30℃	60℃	30℃	60℃
菜籽油皂	10.3	5.0	464	956	45.0	191
硬化油皂	46.0	39.8	450	793	9.7	29
牛油脂皂	45.8	40.0	375	1300	8.2	33
树脂皂	10.0	2.0	314	352	31.4	176
硬脂酸皂	—	45.8	115	800	—	17
棕榈酸皂	—	40.8	80	1192	—	29
蓖麻油皂	0	0	0	0	—	—

注: ① 质量分数为0.5%,用Stiepel法测定

② 在烧瓶中,皂液鼓起气泡的体积和皂液原有体积之比(体积分数 ϕ/%)

表 2-5-2　　钠皂的起泡力与脂肪酸烷基链长的关系(Ross-Miles法)

钠皂名称	烷基碳原子数	泡沫高度/mm*	
		起始时	5min后
癸酸钠	10	0	0
月桂酸钠	12	217	208
肉豆蔻酸钠	14	350	350
棕榈酸钠	16	37	32
硬脂酸钠	18	25	21
油酸钠	18:1	268	269

* 35℃,浓度:质量分数为0.25%(无水物)自来水溶液

表 2-5-3　　各种脂肪酸盐的起泡力*

皂的种类	泡沫高度/mm	
	起始时	5min后
月桂酸钠	287	261
肉豆蔻酸钠	387	357
棕榈酸钠	377	351
硬脂酸钠	308	286
油酸钠	333	305
月桂酸钾	192	172
肉豆蔻酸钾	385	352
棕榈酸钾	379	347
硬脂酸钾	314	290
油酸钾	343	318
月桂酸单乙醇胺	375	343
肉豆蔻酸单乙醇胺	384	357
棕榈酸单乙醇胺	353	317
硬脂酸单乙醇胺	30	28
油酸单乙醇胺	315	291

* 60℃,质量分数为0.25%(无水物),Ross-Miles法

(二) 烷基硫酸酯盐类和烷基芳香基磺酸盐

这类阴离子表面活性剂是化妆品和洗涤用品常用的高泡的表面活性剂，包括有月桂醇硫酸酯钠盐(SLS)、月桂醇醚硫酸酯钠盐(AES或SLES)、α－烯基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠(LAS或ABS)、烷基磺酸盐、烷基琥珀酸酯磺酸盐等。表2－5－4和表2－5－5列出这类表面活性剂的起泡效率和效力。

表 2-5-4　　表面活性剂溶液的起泡效率(Ross－Miles法)

表面活性剂	温度t/℃	达到最大泡沫高度溶液的浓度/mol·L⁻¹×10⁻³	cmc值/mol·L⁻¹×10⁻³	泡沫高度/mm
$p-C_8H_{17}C_6H_4SO_3^- Na^+$	60	13	16	165
$p-C_{10}H_{21}C_6H_4SO_3^- Na^+$	60	4.5	3	185
$o-C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^- Na^+$	60	4	3	205
$p-C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^- Na^+$	60	4	1.2	200
$o-C_{11}H_{23}CH(CH_3)C_6H_4SO_3^- Na^+$	60	8	—	195
$p-C_{11}H_{23}CH(CH_3)C_6H_4SO_3^- Na^+$	60	8	5	215
$p-C_7H_{15}CH(C_4H_9)C_6H_4SO_3^- Na^+$	60	7	4	230
$C_5H_{11}CH(C_5H_{11})SO_4^- Na^+$	60	10	83	130
$C_{12}H_{26}SO_4^- Na^+$	60	11	13	210
$C_{12}H_{25}SO_4^- Na^+$	46	5	9	205
$C_{11}H_{23}CH(CH_3)SO_4^- Na^+$	46	5	6.5	205
$C_6H_{13}CH(C_6H_{13})SO_4^- Na^+$	46	>15	19	220
$C_{14}H_{29}SO_3^- K^+$	60	3	3	217
$C_{14}H_{29}SO_4^- Na^+$	46	3	2.3	225
$C_{13}H_{27}CH(CH_3)SO_4^- Na^+$	46	3	1.7	220
$C_7H_{15}CH(C_7H_{15})SO_4^- Na^+$	46	5	6.7	240
$C_{16}H_{33}SO_3^- K^+$	60	0.8	0.9	233
$C_{16}H_{33}SO_4^- Na^+$	60	0.8	0.7	220
$C_{15}H_{31}CH(CH_3)SO_4^- Na^+$	46	<1	0.5	210
$C_8H_{17}CH(C_8H_{17})SO_4^- Na^+$	46	4	2.3	245

表 2-5-5　　表面活性剂溶液的起泡效力(Ross－Miles法)

表面活性剂	浓度 w/%	温度 t/℃	泡沫高度/mm		
			蒸馏水		300mg/kg $CaCO_3$
			起始时	经过一段时间后(min)	起始泡沫
$C_{15}H_{31}COO^- Na^+$	0.25 (pH10.7)	60	236	232(5)	
$C_{10}H_{21}SO_3Na$	0.68	60	160	5(5)	
$C_{12}H_{25}SO_3Na$	0.32	60	190	125(5)	
$C_{14}H_{29}SO_3^- Na^+$	0.11	60		214(1)	—
$C_{16}H_{33}SO_3^- K^+$	0.033	60	—	233(1)	—
$C_{12}H_{25}SO_4^- Na^+$	0.25	60	220	200(5)	240
$C_{14}H_{29}SO_4^- Na^+$	0.25	60	231	184(5)	246

续表

表面活性剂	浓度 $w/\%$	温度 $t/℃$	泡沫高度/mm		
			蒸馏水		300mg/kg $CaCO_3$
			起始时	经过一段时间后(min)	起始泡沫
$C_{16}H_{33}SO_4\ Na^+$	0.25	60	245	240(5)	178
$C_{18}H_{37}SO_4\ Na^+$	0.25	60	227	227(5)	151
油醇硫酸酯钠盐	0.25	60	246	240(5)	226
反式油醇硫酸酯钠盐	0.25	60	243	241(5)	206
$C_{12}H_{25}OC_2H_4SO_4Na$	0.14	60	246	241(5)	
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_2SO_4Na$	0.11	60	180	131(5)	
$C_{12}H_{25}OCH_2CH(CH_3)SO_4\ Na^+$	0.25	60	200	—	—
$C_{14}H_{29}OCH_2CH(CH_3)SO_4\ Na^+$	0.25	60	215	—	—
$C_{14}H_{29}[OCH_2CH(CH_3)]_2SO_4\ Na^+$	0.25	60	210	—	—
$C_{16}H_{33}OCH_2CH(CH_3)SO_4\ Na^+$	0.25	60	200	—	—
$C_{18}H_{37}OCH_2CH(CH_3)SO_4\ Na^+$	0.25	60	160	—	—
$C_{18}H_{37}OCH_2CH_2SO_4\ Na^+$	0.25	60	160	—	—
$o-C_8H_{17}C_6H_4SO_3\ Na^+$	0.15	60	148	—	
$p-C_8H_{17}C_6H_4SO_3\ Na^+$	0.15	60	134	—	—
$p-C_8H_{17}C_6H_4SO_3\ Na^+$	0.25	60	150	—	—
$o-C_9H_{19}CH(CH_3)C_6H_4SO_3\ Na^+$	0.15	60	160	—	—
$p-C_9H_{19}CH(CH_3)C_6H_4SO_3\ Na^+$	0.15	60	162	—	—
$o-C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3\ Na^+$	0.15	60	206	—	—
$o-C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3\ Na^+$	0.25	60	208	—	—
$p-C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3\ Na^+$	0.15	60	201	—	—
$C_{12}H_{21}CH(CH_3)C_6H_4SO_3\ Na^+$	0.25	60	—	—	245
$o-C_{11}H_{23}CH(CH_3)C_6H_4SO_3\ Na^+$	0.15	60	190	—	—
$p-C_{11}H_{23}CH(CH_3)C_6H_4SO_3\ Na^+$	0.15	60	210	—	—
$p-C_{11}H_{23}CH(CH_3)C_6H_4SO_3\ Na^+$	0.25	60	218	—	—
$p-C_7H_{15}CH(C_4H_9)C_6H_4SO_3\ Na^+$	0.15	60	219	—	—
$p-C_7H_{15}CH(C_4H_9)C_6H_4SO_3\ Na^+$	0.25	60	230	—	—
$C_{12}H_{25}CH(CH_3)C_6H_4SO_3\ Na^+$	0.25	60	—	—	80
$C_{14}H_{29}CH(CH_3)C_6H_4SO_3\ Na^+$	0.25	60	—	—	10
$o-C_{15}H_{31}CH(CH_3)C_6H_4SO_3\ Na^+$	0.15	60	105	—	—
$p-C_{15}H_{31}CH(CH_3)C_6H_4SO_3\ Na^+$	0.15	60	129	—	—
$C_{16}H_{33}CH(CH_3)C_6H_4SO_3\ Na^+$	0.25	60	—	—	0

当表面活性剂浓度在cmc以下时，随着浓度的增加，其发泡效率也增加，在浓度接近cmc时，泡沫高度达到最大值，在cmc以上时发泡效率增加很慢。表面活性剂的cmc值可作为其发泡效率的量度，cmc越低，该种表面活性剂作为发泡剂更有效。那些能降低cmc的结构因素都会增加表面活性剂用作发泡剂的效率，例如，亲油基增长，会增加表面活性

剂的发泡效率，但到达某一最大值后，发泡效率会下降(见表2－5－6和图2－5－6)。

表 2－5－6　　烷基硫酸酯钠盐的起泡力(Ross－Miles法)

烷基硫酸酯钠盐	泡沫高度/mm				
	0.25%自来水，35℃		0.25%蒸馏水，60℃		$CaCO_3$100mg/kg硬水中0.1%起始时(60℃)
	起始时	5min后	起始时	5min后	
月桂醇硫酸酯钠盐(C_{12})	278	278	220	175	240
肉豆蔻醇硫酸酯钠盐(C_{14})	291	290	231	184	246
棕榈醇硫酸酯钠盐(C_{16})	140	135	244	240	178
硬脂醇硫酸酯钠盐(C_{18})	21	18	227	227	151
油醇硫酸酯钠盐(C_{18}：1)	—	—	246	240	226
反式油醇硫酸酯钠盐(C_{18}：1)	—	—	243	241	202

注：0.25%自来水、0.25%蒸馏水和硬水中0.1%均指质量分数/%

显然，表面活性剂作为起泡剂的效力取决于起泡溶液减少表面张力的效力和它们分子间粘合力的大小。带有支链的或亲水基位于链中部的表面活性剂比其直链的同分异构体或亲水基位于末端的表面活性剂更能降低水的表面张力，可以预言，前一类化合物将会比后一类化合物具有较高的起始泡沫。然而，由于带有支链的亲油基的分子之间的粘合力较直链亲油基低，可以预言，前一类化合物的泡沫稳定性较差。上述两种相反因素影响的结果，当直链的表面活性剂分子的亲水基由末端向分子中部位移时，如果在发泡作用最大时的浓度在cmc以上，泡沫高度一般是增加。亲水基向分子中部位移，使cmc减小，结果使发泡剂的效率下降。

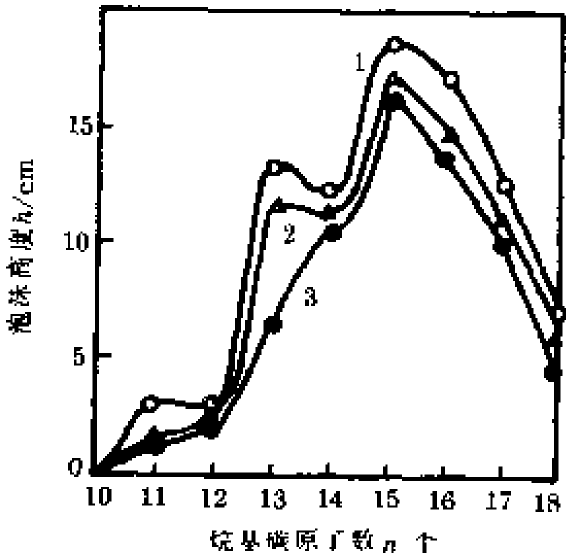


图 2－5－6　羰基合成脂肪醇硫酸酯钠盐起泡力与链长的关系

1—开始时　2—5min后　3—10min后

(测定方法：Ross－Miles法，温度30℃，浓度1mmol/L)

离子型的表面活性剂的发泡作用效力也与反离子的性质有关，反离子本身越小，越显示出较大的泡沫高度和泡沫稳定性。因而，在十二烷基醇硫酸酯盐类系列，其发泡作用的效力随反离子本身的增大而减小，它们有如下的次序：$NH_4^+ > (CH_3)_4N^+ > (C_2H_5)_4N^+ > (C_4H_9)_4N^+$。

在室温下的蒸馏水溶液中，含有12～14个碳原子的直链饱和亲油基的烷基醇硫酸酯钠盐和皂类显示出最好的发泡能力，另外，在高温下，含有较长碳链的同系物有较好的发泡性能。因而，在60℃时，含16个碳原子的直链饱和烷基硫酸酯、棕榈酸皂、十二烷基或十四烷基苯磺酸盐(相当于15.5～17.5碳原子链)、16～17碳原子的α－磺基酯类显示出最大的发泡能力。在接近沸点时，C_{18}化合物发泡能力最高。因为热运动增加，需要更高的粘合力克服分子的热运动，可以预言，随着温度上升，最高发泡作用的链长应增加。

在硬水中，一些较短链的阴离子有较好的发泡作用，这可能是由于Ca^{2+}存在的缘故，阴离子的表面膜有较大的粘合性。在60℃，含300mg/kg$CaCO_3$溶液的C_{12}～C_{14}的直链饱和烷基硫酸酯有最高的发泡能力。

二、非离子表面活性剂[4]

非离子表面活性剂的水溶液起泡力差，泡沫也不稳定。这是由于非离子表面活性剂每个分子有较大的表面积和在泡沫的界面不带电荷的缘故。聚氧乙烯链长和相对分子质量分布，亲油基的链长和支链存在，聚氧乙烯－聚氧丙烯嵌段共聚物的存在都对非离子表面活性剂的泡沫有较大的影响。

(一) 亲水基的影响

表2－5－7～2－5－9列出一些常用的非离子表面活性剂的起泡性质。从表2－5－7的数据可以看出，在聚氧乙烯壬基酚醚系列中，含有13个乙氧基的加合物的起泡力和泡沫稳定性最高。聚氧乙烯脂肪醇醚系列的水中溶液，17～19个乙氧基的加合物起始泡沫的高度到达最大值。表2－5－9列出五个系列分子蒸馏的聚氧乙烯加合物的乙氧基的链长对泡沫的形成和稳定性的影响，表中数据表明，每个同系物系列中，在特定的乙氧基链长，其泡沫的体积和稳定性到达最大值，然后又下降。与最大值相应的表面活性剂的HLB值称为临界亲水－亲油平衡值(CHHB)。在每一同系物系列中，随着乙氧基单元的增加，卷曲的乙氧基链增大，由于表面上每个分子占的面积增大，就降低了亲油基之间的范德华力，增加了氢键作用力。两种类型力作用的总结果，在中等乙氧基链长时，总的作用力达到最大值，这样就解释了在起泡性质所观察到的最大值，即存在CHHB。

表 2-5-7　　市售的一些聚氧乙烯壬基酚醚的起泡性质①

表面活性剂②	EO/%	浊点t/℃ (w=1%溶液)	泡沫高度/mm 起始时	泡沫高度/mm 5min后
NPE－6	56	不溶	15	10
NPE－9.5	65	54.4	80	60
NPE－10.5	68	71.1	110	80
NPE－15	75	93.3	130	110
NPE－20	80	100	120	110
NPE－30	86	100	120	105
NPE－40	89	100	115	105
NPE－50	91	100	100	85
NPE－100	95	100	75	50
ABS			160	140
NaLS			160	140
NPE－S	47		170	150

注：① 质量分数为0.1%蒸馏水溶液，25℃，Ress－Miles法

② NPE：聚氧乙烯壬基酚醚；ABS：十二烷基苯磺酸钠

NaLS：月桂基硫酸酯钠盐；NPE－S：聚氧乙烯壬基酚醚硫酸酯

表 2-5-8　　聚氧乙烯脂肪醇醚的起泡性质[①]

表面活性剂	起始泡沫高度/mm
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{15}H$	197
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{20}H$	195
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{33}H$	180
$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_{15}H$	153
$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_{20}H$	167
$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_{30}H$	149
$C_{18}H_{37}O(C_2H_4O)_{15}H$	165
$C_{18}H_{31}O(C_2H_4O)_{21}H$	152
$C_{18}H_{37}O(C_2H_4O)_{30}H$	115
$C_{18}H_{35}O(C_2H_4O)_{15}H$[②]	140
$C_{18}H_{35}O(C_2H_4O)_{20}H$	160
$C_{18}H_{35}O(C_2H_4O)_{31}H$	140

注: ① 60℃,含300mg/kg$CaCO_3$,质量分数为0.25%水溶液,Ross-Miles法
② 油醇衍生物

表 2-5-9　　一些系列非离子表面活性剂的起泡性质[①]

亲油基	直链亲油基碳原子数	nEO	生成泡沫体积/ml	泡沫稳定性 $t_{1/2}$/min	估计亲水-亲油平衡值[②]
十二烷基苯磺酸钠			160	10	
十三烷醇(带支链)	9	5	40	2	0.6
		9.5	170	8	1.1(CHHB)
		20	160	5	2.2
		30	150	5	3.3
t-辛基酚(带支链)	9.5	5	40	2	0.5
		10	160	6	1.1
		20	170	15	2.1(CHHB)
		30	150	12	3.2
壬基酚(带支链)	10.5	4	10	1	0.4
		6	150	5	0.6
		10	150	5.5	1.0
		30	170	7	2.9(CHHB)
		50	165	6.5	4.8
n-十二醇	12	4	50	7	0.3
		7	190	11	0.6(CHHB)
		14	160	6	1.2
		23	150	5	1.9
		30	145	3	2.5
n-十八醇	18	5	0	0	0.3
		14	180	14	0.8(CHHB)
		100	110	4.5	5.6

注: ① $c=10^{-3}$mol/L,55℃
② 估计的亲水-亲油平衡值是亲水基EO数与亲油基直链部分碳原子数之比。例如n-十二醇,EO=4,碳原子数为12,比值=4/12=0.3;一个苯环相当于3.5个碳原子

聚氧乙烯链的相对分子质量分布对起泡作用也有影响，相对分子质量正常分布的加合物比均一分布(窄分布)的加合物表现出较高的泡沫高度，但泡沫稳定性较低。一般说来，在浊点附近，泡沫高度急剧地下降。

(二) 亲油基的影响

在硬水中，聚氧乙烯脂肪醇醚的起始泡沫高度比相应聚氧乙烯脂肪酸高得多。直链的聚氧乙烯月桂醇醚的起始泡沫高度比直链聚氧乙烯十六醇醚、十八醇醚和油醇醚要高。

直链亲油基的聚氧乙烯脂肪醇醚和烷基酚醚的起泡力与其带支链的同系物没有很大的差别(表2－5－10)。

表 2-5-10　　非离子表面活性剂的起泡性能①

亲油基	亲水基	浊点t/℃	起始泡沫高度/mm
C_{12}～C_{15}伯醇	7EO	52	80
C_{11}～C_{15}仲醇	7EO	37	(65)②
带支链壬基酚	7EO	5	(33)②
C_{12}～C_{15}伯醇	9EO	59	130
C_{11}～C_{15}仲醇	9EO	60	165
带支链壬基酚	10EO	63	172
C_{12}～C_{15}伯醇	12EO	91	155
C_{11}～C_{15}仲醇	12EO	90	175
带支链壬基酚	15EO	96	190

注：① Ross－Miles法，50℃，w=0.2%

② 在浊点以上测量，结果明显地下降

三、其他类型的表面活性剂

阳离子表面活性剂和两性表面活性剂在化妆品中主要用作润滑剂、抗静电剂和调理剂，对皮肤和头发有较好的亲合性。阳离子表面活性剂起泡能力较差。两性表面活性剂对皮肤刺激性低，在化妆品中主要用作温和香波和浴液的辅助表面活性剂，以降低主表面活性剂的刺激性。如果配方设计合适，它们有增泡和稳泡的作用。

四、低泡表面活性剂

在很多工业过程中，常常使用表面活性剂作为乳化剂、加溶剂、抗静电剂和润滑剂等，但不希望产生泡沫，例如造纸工业和织物印染都需要使用低泡的表面活性剂。改变表面活性剂分子的结构能制得低泡的表面活性剂，使之保持其表面活性，但只产生不稳定的泡沫。如上所述，如果表面活性剂扩散很快，会消除表面膜的弹性，因而防止或减少了泡沫。改变表面活性剂的结构，使之成为低泡的表面活性剂，可利用下列4种方法。

① 用同分异构带支链的亲油基代替大的直链亲油基，或使亲油位于分子链的中央，而不在链的端部，这样能降低表面活性剂的起泡力。

② 构成表面活性剂分子，使之在界面上每个分子有较大的面积，因而，形成疏松的不牢固的表面膜，这样产生不稳定的泡沫。也可在第一个取代基的不远之处，插入第二个

取代基，这样迫使两个取代基之间的那部分链段平躺在表面上。同样也可使用较短链的亲油基，高度支链化或反式不饱和的烷基作亲油基，而不使用直链饱和的亲油基，也可使用聚氧丙烯链作为亲油基的一部分，构成低泡表面活性剂。

③增加每个表面活性剂分子所占的表面积的另一方法是将与第一亲油基大小和形状不同亲油基插入分子中离第一亲油基有一定距离的位置上。用一个短链的烷基将聚氧乙烯链的—OH基带上“帽子”(capping)，这样可使高泡的聚氧乙烯化的非离子表面活性剂转变为低泡的表面活性剂。

④ 将两个大的亲水基(如POE链)插入同一碳原子中，因而，使这些亲水基向四面八方伸展，增加每个分子在表面上占的面积。

表2－5－11列出一些低泡表面活性剂的结构。这些表面活性剂产生的泡沫在几分钟内完全或几乎完全消失。

表 2-5-11　　一些低泡表面活性剂的结构

分子结构式	说明
$CH_3CH(CH_3)CH_2—C(CH_3)[(OC_2H_4)_xOH]—C\equiv C—C(CH_3)[(OC_2H_4)_yOH]—CH_2—CH(CH_3)CH_3$	$x+y\leqslant 4$
$RCH<\begin{matrix}(OC_2H_4)_xOH\\(OC_2H_4)_yOH\end{matrix}$	$R<C_{11}, x=y\leqslant 5$
$RN<\begin{matrix}(OC_2H_4)_xOH\\(OC_2H_4)_yOH\end{matrix}$	$R=C_{10}, x=y\leqslant 3$
$HO(C_2H_4O)_x(CH_2)_{12}(OC_2H_4)_yOH$	$x+y\leqslant 12$
$HO(C_2H_4O)_x(CH_2CH_2CH_2CH_2O)_y(C_2H_4O)_2H$	$y\leqslant 27, x+2\leqslant 82$
$HO(C_2H_4O)_x(CH(CH_3)CH_2O)_y(C_2H_4O)_2H$	$y=35, x+2=45$
$C_8H_{17}(OCH(CH_3)CH_2)_x(OC_2H_4)_yOH$	$x=y\approx 10$

第三节　稳定泡沫的有机添加剂[1,2]

一些添加剂的存在可大大地改进表面活性剂水溶液的起泡性质。小量合适的添加物可使具有很好发泡性能的溶液转变为低泡或无泡的溶液，也可使发泡性能较差的物质转变为发泡性能较好的物质。小量添加至表面活性剂溶液中能显著地使泡沫稳定或发泡能力增加的物质称为泡沫稳定剂或泡沫增效剂;反之，阻止泡沫形成或显著地降低泡沫持久性的物质称为消泡剂。

泡沫增效剂可分为三大类: (a)无机电解质(只对离子表面活性剂有效)，(b) 极性有添加物(对所有类型的表面活性剂有效)，(c) 高分子化合物。从实用观点看，极性有机化合物

是一类最重要的泡沫增效剂，但近年来，水溶性高分子物发展很快，其应用也日益广泛。

如某添加剂能降低表面活性剂溶剂的cmc，因而，减小了溶液中单体表面活性剂的活度，这种添加剂就会降低表面活性剂向表面迁移的速度和表面张力达到平衡的速度，结果使泡沫稳定。相反的情况，会降低表面活性剂溶液的发泡能力。另一方面，能增加泡沫膜的机械强度的添加剂可用作泡沫增效剂。纯的表面活性剂分子由于取向的极性端的相互排斥，相对地伸展至较宽阔的空间，其溶液所形成的表面膜是较弱粘合力的膜。这种泡沫液层的界面膜中的液体很快的会从液膜上泄漏出来。当加入合适的添加剂时，可把这种类型的膜转变为堆积较密、具有高的表面粘度、粘合较强的液膜，这样就会减慢泄漏的速度，并产生较稳定的泡沫，例如一些添加剂(如中等或长的直链脂肪醇)能与表面活性剂形成液晶的结构，可能产生泄漏慢的液膜。表2－5－12列出一些常用的泡沫增效剂和它们对2－*n*－十二烷基苯磺酸钠的cmc和起泡性能的影响。

表 2-5-12　有机添加物对2－*n*－十二烷苯磺酸钠的cmc和起泡性能的影响

添加剂	cmc值/$g \cdot L^{-1}$	Δcmc值/%	泡沫体积/ml (约2min)
对照样品(无添加剂)	0.59	…	18
月桂基甘油醚	0.29	－15	32
月桂基乙醇酰胺	0.31	－48	50
n－十二烷基甘油醚	0.33	－44	34
月桂基磺酰胺	0.35	－41	40
n－辛基甘油醚	0.36	－39	32
n－癸醇	0.41	－31	26
辛基酰胺	0.50	－15	17
十四烷醇	0.60	0	12

增加表面活性剂溶液泡沫的稳定性最有效的添加剂是链长大致与表面活性剂亲油基相同长链的极性化合物，这些化合物常常是不溶于水的。例如下列化合物配伍使用可有效地增加泡沫的稳定性：月桂醇－月桂醇硫酸酯钠盐，*N*,*N*－双羟乙基月桂酰胺－十二烷基苯磺酸钠，月桂酸－月桂酸钾，*N*,*N*－二甲基十二烷基氧化胺－十二烷基苯磺酸盐和其他阴离子表面活性剂。

这类添加剂对稳定各种类型的阴离子表面活性剂的效力的研究结果表明，直链的表面活性剂加添加剂的稳泡作用较带支链的表面活性剂敏感。各类阴离子表面活性剂对稳泡作用的敏感性有如下的次序：伯烷基醇硫酸酯盐类＞2－*n*－烷基苯磺酸盐＞仲烷基醇硫酸酯盐类＞*n*－烷基苯磺酸盐＞带支链的烷基苯磺酸盐。然而，最有效的稳泡化合物是那些能明显地降低表面活性剂cmc的有机化合物。由于使物质加溶于胶束内部是不会使表面活性剂cmc下降很多的，只有在胶束核心的外部表面活性剂分子之间加溶(即所谓"栅栏"式加溶作用)，添加剂渗透入表面膜，并使之在表面活性剂分子之间排列，相似于

胶束的“栅栏”层，形成牢固的凝聚膜，从而使泡沫稳定。

有机添加剂极性基团的性质对增加泡沫的稳定性很重要。曾发现这些添加剂的效力有如下的次序：*N*－极性取代酰胺＞未取代酰胺＞磺酰醚类＞甘油醚＞伯醇。这个次序与形成氢键能力减小的次序一致。—CONH—基能直接与邻近分子形成氢键，氢键的形成增加膜的表面粘度。含有多于一个可形成氢键的极性基团的添加剂，稳泡作用较强。质子化的氧化胺的阳离子，如$RN(CH_3)_2OH^+$与表面活性剂的阴离子会形成加合物$RN(CH_3)_2OH^+\ {}^-O_3SR$，这个化合物的表面活性远较氧化胺和阴离子表面活性剂强，更牢固地吸附在水－空气的界面上，形成致密的表面膜，稳泡作用很强。

第四节　消 泡 作 用[1,2,5]

在许多场合下，泡沫的生成在生产中可能带来不少的麻烦，例如在减压蒸馏、过滤、炼油、制糖、发酵和印染等工艺中，泡沫的存在会引起操作不便及影响产品质量等一系列问题。在化妆品工业中，泡沫对乳化过程、混合和固体分散工艺过程都会带来一些麻烦，影响产品的质量和稳定性，如染发油膏中气泡的存在能加速染料中间体的氧化，降低货架寿命。

泡沫的破坏可通过物理方法和化学方法两种途径。物理方法消泡，可利用压力的变化(减压或加压)、小孔喷出法、交替加热和冷却、过滤，以及超声波处理等。化妆品工业常用的物理的方法是减压(如真空乳化和混合)和过滤。化学方法消泡包括两方面：防止泡沫形成(抑泡)和消除已生成的泡沫(破泡)。通常是利用添加泡沫抑制剂(foam　inhibitor)和消泡剂(foam　breaker)的方法达到。当消泡剂喷洒在表面，能将存在的泡沫破坏。抑泡剂加入溶液中，可防止泡沫的生成。好的消泡剂不一定是好的抑泡剂，反之亦然。消泡剂和抑泡剂的效力随不同类型的泡沫有较大的变化，使用时必须根据不同的对象进行选择。

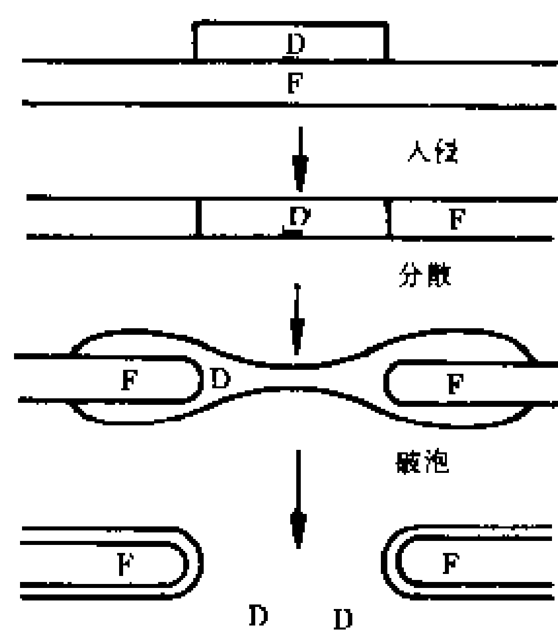


图 2－5－7　消泡的机理

D—消泡剂　F—泡沫层

Ross提出消泡过程的机理(图2－5－7)，当消泡剂D首先入侵与泡沫液层接触，然后在液层分散。结果使泡沫的液膜逐渐变薄，最后在该点破坏。为了使泡沫破坏作用加快，消泡剂必须是低粘度、几乎不溶于水、分散系数S必须是正值。$S=\gamma_F-\gamma_{DF}-\gamma_D$，式中$\gamma_F$和$\gamma_D$分别为泡沫液层和消泡剂的表面张力，$\gamma_{DF}$是泡沫层和消泡剂的界面张力。这表明，很小的$\gamma_{DF}$值是消泡剂的必要条件。但泡沫破坏现象是较复杂的，它还与表面和表面张力以外的其它因素有关。

实际应用的消泡剂是多种多样，表2－5－13列出一些常见的品种。

化妆品工业用的消泡剂主要为油脂、脂肪酸酯、醇类和二甲基硅氧烷等。这些化合物也是化妆品常用的多功能原料。

表 2-5-13 常用消泡剂

类　别	主要消泡剂	一般使用浓度w/%	用途
油脂类	蓖麻油、芝麻油、亚麻籽油、动植物油		食品、锅炉水
脂肪酸酯类	硬脂酸异戊酯、聚乙二醇硬脂酸双酯	0.05～2	锅炉水、造纸
	失水山梨醇单月桂酸酯(Span 60)、	0.002～0.2	食品工业、
	聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯(Tween 60)、		牛乳、蛋白
	硬脂酸丁酯、天然蜡、单甘油酯		石油、润滑油、防冻液
醇类	3－庚醇、2－乙基己醇、对戊苯氧基乙醇、	0.025～0.25	制糖、造纸、
	异戊醇、二异丁基甲醇、异辛醇		印染
磷酸酯类	磷酸三丁酯，磷酸三辛酯、		洗涤剂、润滑油、
	磷酸戊、辛酯有机胺盐		造纸、涂料
胺类	二戊(基)胺	0.02～2	染料、纤维
酰胺类	二硬脂酰乙二胺、二棕榈酰乙二胺、	0.002～0.005	锅炉水、
	油酰二乙烯三胺缩合物		造纸
金属皂类	硬脂酸铝、硬脂酸钙、油酸钾、羊毛油酸钙	0.01～0.5	纤维、润滑油、胶类
二甲基硅氧烷类	二甲基硅氧烷类化合物	0.0002～0.01	食品、发酵
	二甲基硅氧烷处理的粉末		染色、造纸
	改性二甲基硅氧烷		涂料
	含氟二甲基硅氧烷		溶剂
其他类	硫酸亚铁		切削油
	铝钒土		焦炭生产
	三氯三氟丙烷		矿油、蒸馏

第五节　泡沫在化妆品中的作用[8,10～13]

需要产生泡沫的化妆品包括有泡沫溶剂(foam bath)、香波(shampoo)、护发摩丝(conditioning mousses)、剃须泡沫(shaving foam)等。在化妆品广告中，也出现一些形容描述泡沫的形容词，例如“丰富的泡沫”(copious foam)来描述致密和持久较小泡的泡沫；“汹涌澎湃的泡沫”(billowing foam)来描述蜂巢网状较大的泡沫。尽管广告中的俚语对泡沫宣传有夸大的成分，但应记住，化妆品需要的泡沫不是持久稳定的，而是较快破灭的泡沫(quick－breaking foam)。这样的泡沫一般由气雾产品产生，新鲜产生的泡沫不会从涂抹的位置上流走，但配制这些产品时，计划在施涂于皮肤或头发后几分钟内泡沫会坍塌，留下一层含有活性组分的、粘性水溶液的液膜，这样使用时较涂抹稀的液体方便。

化妆品的泡沫是消费者选择某些产品时着重考虑的产品特性，但泡沫及其质量对化妆品制剂对人体组织的功能的贡献是不重要的。当今的化妆品科学文献中，还未有证实泡沫可增加化妆品的功能的，包括气雾产品在内，没有证据证实不起泡的产品不如起泡的产品有效。因而，配方师和环保工作者应充分了解到泡沫对化妆品功能的贡献是很少的。泡沫在化妆品中的作用可作如下的考虑：

① 泡沫是决定某些化妆品的商业价值的主要因素之一，例如肥皂、香波、剃须泡沫、

清洁泡沫和牙膏等产品。

② 很多化妆品受欢迎的程度是与它生产泡沫的质量和特性紧密联系的，例如剃须泡沫、须膏、香波和摩丝等。

③ 在使用时，香波产生泡沫的能力是选择香波组分表面活性剂的主要因素之一。这种重要的心理上的刺激可能是消费者选择香波的主要因素。

④ 如果使用牙膏时，在口腔内不能产生泡沫，牙膏就不会为广大消费者所接受。

对于气雾剂产品，特别是剃须泡沫，要使用方便，快速、舒适和容易使用，但还未有数据证实气雾剂型的剃须产品比传统的带刷或不带刷的剃须膏或凝胶有更好的功能。事实上，后者成本较低，从环境保护的角度更为有利。

化妆品的泡沫是水基的，如肥皂、香波和牙膏等，其泡沫是通过使用时搅拌和摩擦等方法产生的，搅拌的程度能控制泡沫量和质。如果产品的配方不合适，产生的泡沫也不稳定。

从气雾剂产生泡沫，不需要搅拌，只需稍稍摇动即可从气雾剂产生泡沫，例如剃须泡沫和护发摩丝，其泡沫是由气化的推进剂滴所组成。在这种情况下，泡沫是起着化妆品悬浮体系的功能，气雾剂产生泡沫的质量是消费者不能控制的，主要是由产品的配方、推进剂的类型和阀门的种类及质量来决定的。

在泡沫浴中，泡沫除了满足心理上的感觉外，还可遮蔽裸露的身体和保持浴液的温度，具有极高的实用功能。近年来，芳香治疗的发展，开始利用泡沫浴使全身肌肉放松，精神轻松。

在剃须时，致密的泡沫有目的地把剃须刀刃包藏着，防止裂口和摩擦作用。事实上，泡沫的存在可保持被剃部分的水分，使每根纤维更容易被剃掉。

化妆品公司接受的原则是香波如没有丰富致密的泡沫，就不可能成功地销售。另一方面工艺工程师证实清洁(或洗涤)作用不一定与产品产生致密的泡沫有关。使用自动洗碟机和洗衣机时，不希望产生大量的泡沫，而是需要控制泡沫。

泡沫另一重要的性质是可作为洗涤能力丧失的标志，使用香波或手洗洗涤剂时，开始泡沫较多，当表面活性剂被污物耗尽时，泡沫很小或没有泡沫，表示洗涤剂已耗尽失效，需要更换或添加洗涤剂。这也是消费者喜欢接受泡沫的原因。

综上所述，泡沫在化妆品的作用很大程度上是心理的因素起作用，泡沫不会增加化妆品对人体组织的功能，但可增添化妆品的使用功能，使用时更方便和容易。

参 考 文 献

〔1〕 吉田時行等共编：《新版界面活性剤ハンドブック》，156～195页，工学図書株式会社版，1987年。

〔2〕 Rosen, M.J. Surfactants and Interfacial Phenomena, Second Edition, New York, John Wiley & Sons, 1989, pp.276～303

〔3〕 Myers, O: Surfactant Science and Technology, VCH Publishers, Inc., 1988,pp.255～272

〔4〕 Schick, M.J. and Schmoka, I.R.: Foaming, in Ronionic Surfactants: Physics chemistry, Schick, M.J. ed., New York, Marcel Dekker, 1987.pp.835～880

〔5〕 Kao Corporation: Surfactants – A Comprehensive Guide, Tokyo,1983, pp.86～90
〔6〕 Baker, G.: Surfactants in shampoos, in Surfactants in Cosmetics, Rieger, M. ed., New York, Marcel Dekker, 1985,pp.251～292
〔7〕 Pader, M.: Surfactants in Oral Hygiene Products, in Surfactants in Cosmetics, Rieger, M.ed., New York, Marcel Dekker, 1985,pp.293～347
〔8〕 Rieger, M.: Foams in Cosmetics: Functionality and Physical structure, Cosmetics & Toiletries, Vol.106,No.3,1991(57～66)
〔9〕 Lemlich, R.: Some physical aspects of foam, J.Soc. cosm. chem., 23, 1972(299～311)
〔10〕 Schmolka. I.R.: Formutating high – foaming cosmetic products, J.Soc. Cosm. Chem., 25 1974(593～607)
〔11〕 Yamada, H. et al.: Influence of bubblesize on rheological properties of soap foam, J.Soc. Cosm .Chem., 33,1981(131～140)
〔12〕 Sanders, P.A.: The relation ship between aerosol emulsion and foam, I Aqueous triethanolamine myristate/Freon propellant system, J.Soc. Cosm. Chem. 24, 1973(87～101); II Aqueoustriethanolamine myristate/mineral oil/Freon propellant system, J.Soc. Cosm. Chem., 24, 1973(623～637)
〔13〕 Sanders, P.A.: Stabilization of aerosol emulsions and foams, J.Soc. Cosm. Chem.21, 1970(377～391)

第六章 润湿作用和分散作用

润湿作用、分散作用(微粒的分散)和洗涤作用都是与固/液界面相关的现象。这些现象是人类日常生活中常见的现象，它对各类工业产品及其生产过程都有较大的影响，例如食品工业、农业、化妆品工业、医药工业、选矿工业、印染工业、洗涤和清洁、注水采油、机械润滑、油漆和墨水等。上述各种应用包括在液态体相中胶态分散体的稳定性、控制润湿作用和润滑作用的固体表面的改善。这些应用是基于固/液界面上被吸附的表面活性剂和稳定剂的存在。在胶体表面吸附这类物质的存在能增加液相对固体的润湿作用，降低界面能，促使细小颗粒的形成，并能提供稳定的表面层，从而防止或延缓颗粒的聚结或聚凝。此外，在药品和化妆品中，表面活性剂的作用能大大地增加药物和化妆品中的活性物的传输效率。

在本篇的第一章已讨论过表面活性剂在界面上的吸附作用，本章主要讨论润湿作用、分散作用的物理化学原理及其在化妆品中的应用。

第一节 润 湿 作 用[1~4]

润湿作用是人类生活与生产过程中最常见的现象和重要的过程之一。如果水对土壤及动、植物没有润湿作用，动、植物的生命便无法进行。可以毫不夸张地说，若无润湿作用，则人类难以生存。此外，润湿作用还是许多生产过程的基础，例如注水采油、矿物泡沫浮选、机械的润滑、固体的分散、洗涤、印染和焊接等方面都与润湿作用有密切的关系。

从最普遍的意义而言，润湿作用是一种流体被另一种流体自表面取代的过程，因此，润湿作用总是涉及三相，至少其中的两相为流体：一种气体和两种不相混溶的液体；或一种固体和两种不相混溶的液体；或一种气体、一种液体和一种固体；或三种不混溶的液体。在一般实践中，润湿作用是指水或水溶液从某一液体或固体表面取代空气的过程。一般，将能增加水或水溶液取代液体或固体表面的空气的能力的物质称为润湿剂。润湿作用是一种表面和界面的过程。所有表面活性剂都在某一定的程度上显示出改善水润湿能力的表面活性。

一、接触角和润湿方程

将液体滴于固体表面，液体或展开而覆盖于固体表面(铺展)，或形成一液滴停留于固体表面(图2－6－1)。在固、液和气三相交界处，自固/液界面经过液体内部到气液界面的夹角称为接触角，以θ表示。

当固体表面之液滴处于平衡时，平衡接触角与固/气、固/液、液/气界面自由能之间有如下的关系：

$$\gamma_{SA}-\gamma_{SL}=\gamma_{LA}\cos\theta \qquad (6.1)$$

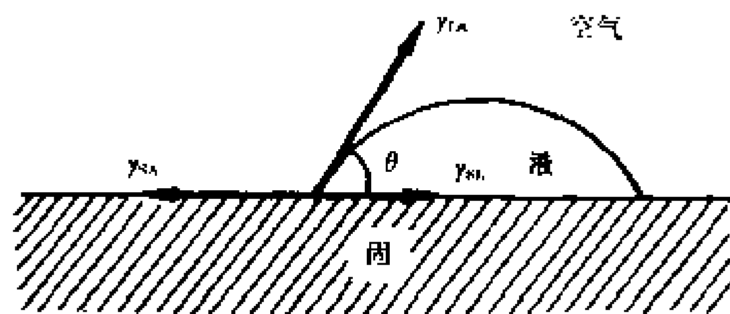


图 2-6-1 液滴的接触角

式中，γ_{SA}为固/空气界面自由能，γ_{SL}为固/液界面自由能、γ_{LA}为液/空气界面自由能，θ为固/液之间的接触角。此式习惯上称为杨氏方程。它是润湿的基本公式，也称为润湿方程。

二、润 湿 过 程

润湿过程实际上可分为三类：铺展润湿(铺展)、粘附润湿(沾湿)和浸渍润湿(浸湿)。它们各自在不同的实际问题中起作用。下面分别讨论其过程的实质及其进行的条件。

(一) 铺展润湿(spreading wetting)

在铺展润湿过程中［图2-6-2(a)］，与基底(一般为固体)接触的液体在基底表面上铺展，从基底的表面将另一流体(如空气)置换出来。其实质是在以固/液界面代替固/气界面的同时，液体表面也同时扩展。当铺展面积为单位值时，体系自由能降低为：

$$\Delta G=\gamma_{SA}-(\gamma_{SL}+\gamma_{LA})=S_{L/S} \tag{6.2}$$

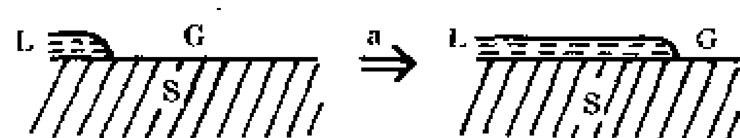
式中，$S_{L/S}$称为铺展系数。$S_{L/S}$可作为铺展过程的推动力的量度。在恒温、恒压下，$S\geqslant0$时，液体可以在固体表面上自动地展开。

(二) 粘附润湿(adhesional wetting)

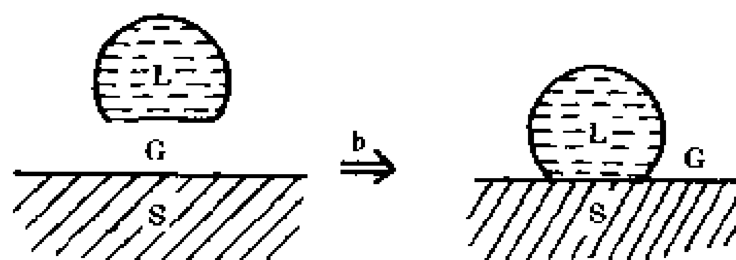
在粘附润湿过程中，原来与基底(一般为固体)不接触的一种液体，与基底接触，并附着于基底上［图2-6-2(b)］，其实质是变液/气界面和固/气界面为固/液界面的过程。接触面积为单位面积，则此过程中体系自由能降低($-\Delta G$)应为：

$$\Delta G=\gamma_{SA}+\gamma_{LA}-\gamma_{SL}=W_{a} \tag{6.3}$$

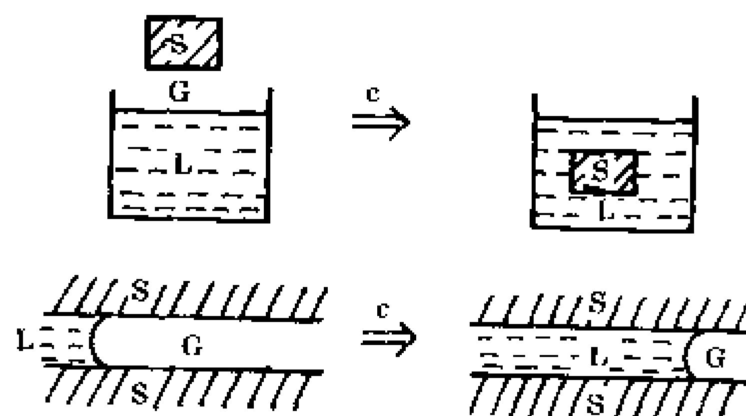
式中，W_a称为粘附功，即粘附过程体系对外所能做的最大功，也就是将固/液接触自交界处拉开，外界所需做的最小功。



(a)铺展润湿



(b)粘附润湿



(c)浸润润湿

图 2-6-2 润湿过程的三种类型

如将(6.1)式代入(6.3)式，可得到：

$$W_{a}=\gamma_{LA}(\cos\theta+1) \tag{6.4}$$

由(6.4)式可看出，润湿液体表面张力γ_{LA}的增加总是使粘附润湿作用增强；θ值范围在

0～180°，cosθ由1变至0，然后，又由0变为－1。W_a总大于0，只当θ＝180°时，$W_a=0$，这是实际不存在的情况。

若图2－6－2(a)所示过程中的固体换成一个具有同样面积的液柱[图2－6－2(c)]，当两个液柱结合，则可得到另一有用的参数。应用式(6.3)于此过程，则得：

$$W_c=\gamma_{LA}+\gamma_{LA}-0=2\gamma_{LA} \tag{6.5}$$

式中，W_c称为内聚功，即一种液体的自附着功。它反映出液体自身结合的牢固程度，是液体分子之间相互作用力大小的表征。

由式(6.3)与式(6.5)之差可得出，粘附功与内聚功之差等于铺展系数$S_{L/S}$：

$$\begin{aligned}W_a-W_c&=\gamma_{SA}+\gamma_{LA}-\gamma_{SL}-2\gamma_{LA}\\&=\gamma_{SA}-\gamma_{SL}-\gamma_{LA}\\&=S_{LS}\end{aligned} \tag{6.6}$$

因而，如果$W_a>W_c$，$S_{L/S}>0$，θ＝0°，液体自发地铺展于整个基底的表面，形成一层薄膜。如果$W_a<W_c$，$S_{L/S}<0$，θ>0；液体则不能铺展于整个基底，而形成液滴或具有一定接触角的"棱镜"状的液滴。

(三) 浸渍润湿(immersonal wetting)

在浸渍润湿过程中，原先与液相不接触的固体完全浸入液相，如洗衣时把衣服浸泡在水中、粉体分散于液相形成分散液。该过程的实质是固/气界面为固/液界面所取代。在这样情况下，过程的每单位面积自由能变化为：

$$\Delta G=\gamma_{SA}-\gamma_{SL}=W_i \tag{6.7}$$

式中，W_i称为浸润功，它反映液体在固体表面上取代气体的能力。如果固体浸渍润湿的液体中，产生一有限的平衡接触角θ，即θ>0°，则$\gamma_{SA}-\gamma_{SL}=\gamma_{LA}\cos\theta$，因而，观察固体与气/液界面所构成的接触角即可决定($\gamma_{SA}-\gamma_{SL}$)值的大小(图2－6－3)。如果θ>90°，则$\gamma_{SA}-\gamma_{SL}<0$；θ<90°，$\gamma_{SA}-\gamma_{SL}>0$。

然而，由于当浸渍过程中，同时在固体表面发生铺展作用，铺展系数：$S_{L/S}=\gamma_{SA}-\gamma_{SL}-\gamma_{LA}$，它决定完全浸润的难易程度。如$S_{L/S}\geqslant0$(即$\gamma_{SA}-\gamma_{SL}>\gamma_{LA}$)，由式(6.6)可知，θ＝0°，完全浸润是自发的。当$S_{L/S}<0$(即$\gamma_{SA}-\gamma_{SL}<\gamma_{LA}$)，则θ为某一定值，要使固体完全浸润需要做功。在这样情况下，要达到完全浸润，必须改变γ_{SA}、γ_{SL}和γ_{LA}值，以使$S_{L/S}>0$。

固体浸渍润湿液体的深度由接触角θ决定，θ值越小，浸入深度越大；当θ＝0°，则完全浸润，见图2－6－3。

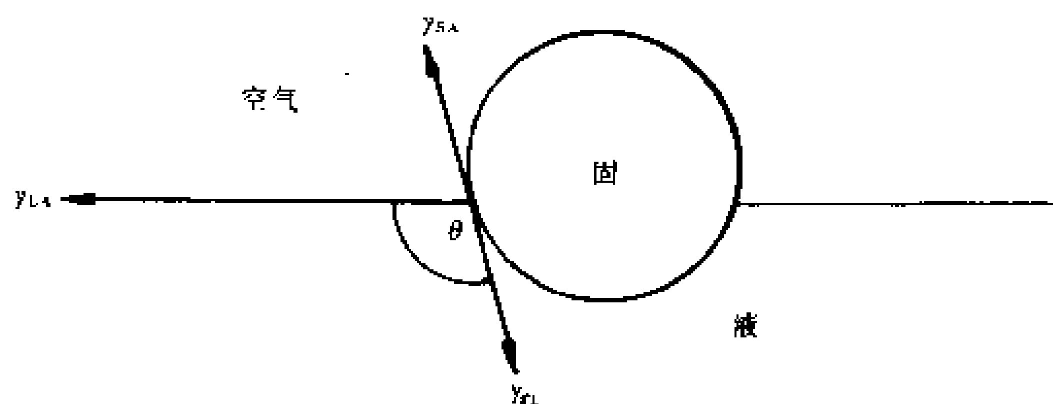


图 2－6－3　部分浸渍固体的接触角

三、三种润湿发生的条件

综合式(6.1)~(6.7),可得出三种润湿过程发生的能量和接触角的判定:

	能量判定	接触角判定
粘附润湿:	$W_a = \gamma_{SA} - \gamma_{SL} + \gamma_{LA} = \gamma_{LA}(1+\cos\theta) \geqslant 0$	$\theta \leqslant 180°$
浸渍润湿:	$W_i = \gamma_{SA} - \gamma_{SL} = \gamma_{LA}\cos\theta \geqslant 0$	$\theta \leqslant 90°$
铺展润湿:	$S_{S/L} = \gamma_{SA} - \gamma_{SL} - \gamma_{LA} = \gamma_{LA}(\cos\theta - 1) \geqslant 0$	$\theta \leqslant 0$ (或不存在)

不论何种润湿,均是界面现象,其过程实质都是界面性质和界面能量的变化。对于同一体系 $W_a > W_i > S_{S/L}$,显然,若 $S_{S/L} \geqslant 0$,则 $W_a > W_i > 0$,铺展的标准是润湿的最高标准,能铺展则必能粘附润湿、浸渍润湿。因而,常以铺展系数作为体系润湿性的指标。

γ_{SA}和γ_{SL}对体系的三种润湿过程的贡献是一致的,都是以$(\gamma_{SA}-\gamma_{SL})$形式起作用,即$\gamma_{SA}$越大,$\gamma_{SL}$越小,$(\gamma_{SA}-\gamma_{SL})$值就越大,则越有利于润湿。对于粘附润湿$\gamma_{LA}$大有利;对于铺展润湿$\gamma_{LA}$小有利;而对于浸渍润湿,则$\gamma_{LA}$大小与之全无关系。

若从接触角的判定看,习惯上可将$\theta=90°$定为润湿与否的标准:$\theta>90°$叫做不润湿;$\theta<90°$则叫做润湿,θ越小润湿性能越好;平衡接触角$\theta=0$或不存在,则叫铺展润湿。

四、评价润湿剂润湿能力的经验方法

实验测定$S_{S/L}$值和接触角θ是较困难的,在实际应用中,常常采用较简单和方便的方法评价一些表面活性剂的润湿能力,这些经验方法有助于选择合适类型的润湿剂和最佳使用浓度。

(一) 固体的润湿临界表面张力

对于表面能低的固体,如一些高分子固体和有机固体,同系物液体在同一固体上的接触角随液体表面张力的降低而变小。以$\cos\theta$对液体表面张力作图,可得一直线,将直线延长至$\cos\theta=1$之处,相当的表面张力称为此固体的润湿临界表面张力γ_c(即$\theta=0°$)。γ_c的意义是:与润湿剂无关,对于某一固体,γ_c值是恒定在一定范围内的,润湿剂的表面张力大于γ_c者,皆不能在固体表面上自行铺展,而只有表面张力小于γ_c者才能自行铺展,γ_c是表示这类固体润湿性质的经验参数。γ_c值越低,能在此固体表面上铺展的液体越少,其润湿性越差。

表2-6-1列出一些高分子固体的临界表面张力。表2-6-2列举了几种表面结构不同的低能的γ_c数据。

表 2-6-1　　一些高分子固体的γ_c值(20℃)[3]

高分子固体	γ_c/mN·m⁻¹	高分子固体	γ_c/mN·m⁻¹
φ′-聚甲基丙烯酸辛酯	10.6	聚三氟氯乙烯	31
聚六氟丙烯	16.2	聚苯乙烯	33
聚四氟乙烯	18.5	聚乙烯醇	37
聚三氟乙烯	22	聚甲基丙烯酸甲酯	39
聚二(偏)氟乙烯	25	聚氯乙烯	39
聚一氟乙烯	28	聚酯	43
聚乙烯	31	尼龙66	46

表 2-6-2　　一些低能表面的临界表面张力γ_c(20℃)[3]

表面结构	γ_c/mN·m^{-1}	表面结构	γ_c/mN·m^{-1}
碳氟表面		碳氢表面	
CF_3	6	—CH_3(晶体)	22
—CF_2H	15	—CH_3(单层)	24
—CF_3和—CF_2	17	—CH_2—	31
—CF_2—	18	CH_2—和⋯CH⋯	33
—CH_2—CF_3	20	⋯CH⋯(苯环边)	35
—CF_2—CHF—	22	硝化碳氢表面	
—CF_2—CH_2	25	—CH_2ONO_2(110面)	40
CFH—CH_2—	28	—$C(NO_2)_3$(单层)	42
碳氯表面		—CH_2NHNO_2(晶)	44
CClH—CH_2—	39	—CH_2ONO_2(101面)	45
—CCl_2—CH_2	40		
=CCl_2	43		

(二) Draves棉纱束沉降法[6]

Draves法是评价表面活性剂润湿能力最知名的方法之一，它主要应用于纤维工业。纤维具有大的表面积，在润湿过程中，在有限的时间内很难达到平衡条件。因而，在决定某一表面活性剂是否适用于某一特定体系作润湿剂时，表面的润湿速度比润湿平衡更重要。一般，采用一些动力学的试验来评价表面活性剂的润湿能力，这更接近于实用的情况。在指定温度下(如25℃)，给定体系中固定表面活性剂的浓度，测量润湿所需的时间。用相同的方法测定各种表面活性剂溶液润湿所需的时间，可评估各种表面活性剂的润湿能力。由于固体表面的化学结构不同，棉纱束沉降法的结果只能作为评价粒状多孔性物质润湿作用的参考。

Draves法是用5g未经煮练、带有天然蜡的纱带上系上3g砝码，然后放入盛有润湿剂溶液500mL的量筒中，溶液将纱带全部浸没，当纱带中空气被取代时即沉降，记录纱带开始下沉与砝码相碰的时间，重复数次，取其平均时间，这润湿时间(Wetting　time简称WOT)表示各种润湿剂的相对润湿力。若WOT越短，其润湿作用越强。在浓度低于cmc时，WOT与润湿剂的体相浓度的对数呈线性关系，并与润湿剂的扩散系数D有关。扩散系数D越大，WOT越小。

(三) 润湿点和流动点法[6]

在制备美容化妆品时，颜料被分散于非水介质中，并配制成非水制品(如唇膏和眼部美容化妆品等)；或使颜料分散于含水乳状液中(如湿粉、含粉乳状液)。Conrad等人，为了评估润湿作用，借用油漆工业中润湿点和流动点技术，研究了羊毛脂及其衍生物对以白矿油为介质的化妆品中颜色润湿的影响。

润湿点(wetting point)法是测定使颜料完全润湿所需介质的最低用量。将2.00g的颜

料分散于一表玻璃上，加入所需的添加剂，并称量，将全部物料转移至一块20.3cm×20.3cm的平板玻璃上，用刮刀研压，使添加物与颜料完全混合，用滴管逐滴地滴入介质，每加入一滴后，充分混合，当加入足够的介质后，混合的粉末形成不会散开或分离的粘着料块时，这时就到达了润湿点。以50乘以所需介质的毫升数，则转换成润湿点的数值(单位: ml)。

流动点(flow point)法是润湿点法的延伸，它是测量产生可倾倒的物料所需的介质量(单位: ml)。添加剂或表面活性剂使颜料/介质混合物流动点降低的程度是量度添加剂产生的抗絮凝的程度。低的润湿点和流动点值及低的两数值差是良好抗絮凝作用和分散作用的指标。在测定流动点时，在100ml的烧杯内称取20.0g颜料，加入给定量的添加剂，并称重，用刮刀混合均匀，用滴管滴加介质，不断混合均匀，直至加入足量的介质，使混合物形成可倾倒的均匀流体时，这时就达到了流动点。将添加介质的体积(毫升数)乘以5，则转换成流动点值。

表2－6－3～2－6－5的数据显示了一些羊毛脂衍生物对二氧化钛、滑石粉、氧化铁和D&C Red No.9的润湿点和流动点的影响。Conrad认为，当流动点降至100以下，悬浮液有足够的流动性质。在羊毛脂衍生物中，羊毛脂甾醇对二氧化钛在矿物油中的润湿性改善程度较小。这种润湿作用和流动特性的改善最大可能在于添加剂吸附于颜料的界面，使它更好地与基质配伍。

表 2-6-3　一些羊毛脂及其衍生物用作二氧化钛在矿物油中的分散剂的评价[6]

名　　称	商品名	润湿点/ml	流动点/ml	在流动点时的微观状态
对比样品(无添加剂)		57.0	270.5	絮凝
乙酰化羊毛醇	Acetulan	34.3	242.3	部分分散
多种甾醇提取物(矿油＋羊毛醇)	AmercholL101	29.5	238.4	部分分散
多种甾醇提取物(凡士林＋羊毛醇)	AmercholCAB	35.0	229.6	部分分散
吸收基(凡士林＋羊毛醇＋羊毛脂)	AmercholH－9	27.5	103.0	部分分散
羊毛脂脂肪酸	Amerchol LFA	25.0	45.6	分散
羊毛酸异丙酯	AmerlatoP	22.8	60.7	分散
重构羊毛脂	Arlan	24.5	54.0	分散
精制羊毛脂	Lanolin	26.0	43.6	分散
乙酰化羊毛脂	Modulan	30.8	45.7	分散
羊毛油酸羊毛醇酯	Polylan	29.5	137.1	部分分散
蓖麻醇酸羊毛醇酯	RicilanB	36.0	136.4	部分分散
脱蜡羊毛油	Viscolan	25.0	46.0	分散

从表2－6－5的数据可看出，氧化铁红(OxyRed)和有机偶氮染料的钡盐(D&C Red No.9)比二氧化钛和滑石粉更亲油性，因而只需较少的添加剂即可改善其流动特性。这也表明，不同粒子的亲油性和亲水性的程度可以改变，这与被吸附的杂质和粒子的预处理有关。

表 2-6-4 一些添加剂浓度变化对二氧化钛在轻质矿物油悬浮液中流动点的影响[6] (单位: ml)

浓度 w/%	矿物油	乙酰化羊毛醇	矿油和羊毛醇	羊毛酸异丙酯	脱蜡羊毛油	精制羊毛脂
0	270.5	270.5	270.5	270.5	270.5	270.5
2.5	267.5	—	—	93.0	94.0	107.6
5.0	264.5	247.8	264.0	78.3	50.3	49.0
10.0	258.5	242.4	238.0	60.7	46.0	43.6
15.0	252.5	31.5	51.0	55.8	25.0	30.8
20.0	246.5	33.5	46.5	50.9	26.0	31.8
25.0	240.5	26.5	56.0	51.0	32.3	31.3

表 2-6-5 一些羊毛脂衍生物对某些颜料在矿物油分散液中的润湿点和流动点的影响[6] (单位:ml)

添加物	浓度	二氧化钛①		滑石粉②		Oxy Red③		D&C Red No.9④	
	w/%	润湿点	流动点	润湿点	流动点	润湿点	流动点	润湿点	流动点
白矿油	0.0	57.0	270.5	45.6	271.2	49.5	135.6	42.5	119.9
	5.0	50.5	264.5	38.5	265.2	43.0	129.6	37.5	113.9
	10.0	44.0	258.5	33.0	259.2	37.5	123.6	32.5	107.9
	20.0	36.0	246.0	22.5	247.2	26.0	111.6	23.0	95.9
乙酰化羊毛脂	5.0	47.3	247.0	34.5	230.6	40.0	133.4	38.0	108.7
	10.0	34.3	242.0	34.5	198.0	29.5	128.8	32.0	98.1
	20.0	14.0	33.5	15.0	184.0	7.5	108.9	17.5	85.9
白矿油+羊毛油	5.0	46.5	264.5	32.0	195.2	36.5	124.5	32.0	110.4
	10.0	29.5	238.0	25.5	173.8	29.5	112.7	27.5	105.1
	20.0	11.5	46.5	18.0	165.0	7.0	57.5	16.0	82.5
羊毛酸异丙酯	5.0	28.3	78.3	35.0	156.5	21.5	64.1	40.0	106.5
	10.0	22.8	60.7	27.0	126.5	11.0	43.2	35.0	93.4
	20.0	15.5	50.9	18.0	105.5	3.0	34.7	19.5	80.5

注: ①② 粒度小于325目粉末

③ w=99%氧化铁,粒度小于325目粉末

④ D & C Red No.9钡/锶色淀

第二节 表面活性剂的润湿作用

使液体能润湿或加速润湿固体的表面活性剂称为润湿剂。应用润湿剂改变固-液体系的润湿性质,以满足各类生产过程和产品的需要,它的主要作用有两方面: 通过表面活性剂在固体表面的吸附,从而有效地改变固体表面的润湿性质;提高液体介质的润湿能力。

一、表面活性剂在固体表面上的吸附对润湿作用的影响

表面活性剂的两亲性分子吸附于固体表面，形成定向排列的吸附层，降低界面的自由能，改变固体表面的润湿性质。由于固体表面性质不同，从润湿方程来看，表面能高的固体比表面能低的固体更易被液体所润湿。按照表面能的大小，固体可大致分成两类(表2－6－6)。低表面能的固体多为高分子固体和有机固体，这类分子的结构为非极性的;高表面能的固体包括金属及其氧化物、硫化物，无机盐等。高表面能的固体与一般液体接触后，体系表面能将有较大的降低，应为一般液体所润湿;低表面能的固体其表面能与一般液体不相上下，其润湿性质随固、液两相成分与性质的差别面有很大的变化。

表 2-6-6　一些代表性固体的表面能测定值

表面	表面能/$mJ\cdot m^{-2}$
聚六氟丙烯	18
聚四氟乙烯	19.5
石蜡	25.5
聚乙烯	35.5
聚乙烯对苯二酸酯	43
石英(SiO_2)	325
氧化锡(SnO_2)	440
铂	1840

利用表面活性剂在固体表面的吸附可改变固体表面的亲水和憎水性。固体表面的极性和电荷对被吸附表面活性剂分子的取向有很大的影响，两性分子在固体表面的取向也决定其表面是憎液还是亲液，例如一些重金属皂类、高级脂肪酸、有机胺盐、有机硅化合物、氟表面活性剂等，它们能降低高能表面润湿性，使其表面憎水化。一些金属氧化物的水溶液处理低能表面，也能使其亲水性增加。

二、提高液体介质的润湿能力

在水与低能固体表面组成的体系中，由于水的表面张力比固体临界表面张力高，故不能铺展。添加表面活性剂实质上是降低液相的表面张力，使之小于固体的临界表面张力γ_c，以满足铺展发生的条件。因此，降低水表面张力最强的表面活性剂也具有最好的润湿作用。

常用的润湿剂一般都是阴离子和非离子表面活性剂，例如阴离子表面活性剂：十二烷基苯磺酸钠、十二醇硫酸酯钠盐、烷基萘磺酸钠、二甲苯磺酸钠、油酸丁酯硫酸钠、磺基琥珀酸酯钠盐、N－甲基－N－酰牛磺酸钠等;非离子表面活性剂：辛烷基酚和壬烷基酚与6～8个环氧乙烷的加成物、$C_{8\sim12}$脂肪醇与环氧乙烷的加成物、直链脂肪胺的环氧乙烷加成物等。

一般在水中的高能表面皆带有负电荷，故具表面活性的阳离子极易吸附在其上，形成亲油基朝向水中的定向单分子层，变成一低能表面，反面不易润湿。高能表面多数具有较大的表面积(如粉末颜料和填充剂)和具多孔性，不易达到吸附平衡，因而，一些动力学

因素对润湿作用有较大的影响，如液体的渗透和扩散作用。此外，一些对表面张力、临界胶团浓度、水溶液溶解度有影响的添加剂对润湿作用都有影响，如电解质(Na_2SO_4、NaCl、KCl)的加入，可增加阴离子表面活性剂溶液的润湿性。也有报道长链的脂肪醇会增进阴离子和非离子表面活性剂的润湿能力。

第三节　分 散 作 用[1,3,4,6,7]

在很多产品和工艺过程中，能获得很细的固体颗粒、稳定均匀的分散体是很重要的。油漆、药品、油井钻探泥浆、颜料、染料、各类含粉体的美容化妆品等，一般都被配制成很细颗粒的固体在某些液体介质中的分散体。这些分散体的稳定性决定着产品生产的难易、用途、性能和外观。

当把某种很细固体粉末浸入某一液体中，常常是不能形成一种稳定的分散体。大多数颗粒会聚集在一起成块状，絮凝块进一步聚结形成较大的聚集体，并从悬浮体中沉积出来。如果分散均匀，分散体粘度较大，在一段时间内，颗粒可保持其一定的分散状态。

分散体和乳状液都是很细的分散相的颗粒或液滴被分散于另一介质中，但两者有很多不同之处。在乳状液中，两相的极性很不相同(如水相和油相)，颗粒的大小为μm级，两相的相对密度差别不大，接近1，形状近呈球型，一般选用合适的乳化剂和配比即可配制出稳定的乳状液。而在分散体中，分散相和分散介质的极性可能相似(如无机颜料分散于水中或有机染料分散于油中)，颗粒较大(约为10～100μm)，两相相对密度差别较大，颗粒形状各种各样(棒状、片状或针状)。基于上述差别，制备稳定的分散体比制备稳定的乳状液更困难。

一、分散体系中颗粒之间的相互作用

与本篇第四章第六节中讨论影响乳状液稳定性的因素相似，在分散体中，颗粒之间存在四种相互作用力：硬球相互作用，静电作用，范德华力作用和位阻作用。硬球相互作用是一种排斥的作用，只有当硬球之间的距离小于硬球半径的2倍才有意义，一般情况下，不考虑其作用。就是这些相互作用使分散体具有一定的稳定性。有关相互作用的细节，请参看上述章节。

二、表面活性剂在分散过程中的作用

一种固体分散于液体中可分三个阶段，过程进行情况描述如下：使粉末润湿和将捕集的空气取代；粒子簇解聚或裂解；防止被分散粒子再聚凝。

1. 粉末的润湿

为了将细粉末分散于某一液体中，首先必须使粉末颗粒簇完全润湿。在润湿过程最后阶段将包括铺展润湿过程，润湿介质将表面上的空气完全取代。如上所述，这过程的推动力是铺展系数：

$$S_{L/S}=\gamma_{SA}-\gamma_{SL}-\gamma_{LA}$$

对于自发的润湿过程，$S_{L/S}>0$，产生0°接触角。因而必须添加润湿剂，使之吸附在界面上，特别是分散介质为高γ_{LA}值的液体(如水)更是如此。减少接触角与增加在水介质分散性有

密切的关系。

2. 粒子簇的解聚或裂解

只要粒子簇被悬浮介质润湿，它们必定会被分散在其中。表面活性剂可通过下列途径完成这个过程:(a)表面活性剂吸附在固体的"微裂缝"(microcracks)中，这样可减小使固体粒子破裂所需的机械功，这些微裂缝是晶体在应力下形成的，但当应力消失后会自愈合和消失。表面活性剂在这些微裂缝的吸附可增加裂缝的深度，并降低其自愈合的能力，因而减少了破坏固体粒子所需的机械能。(b)离子表面活性剂在这些簇中粒子上的吸附，可能使簇中各个粒子获得相同符号的电荷，结果使它们相互排斥，并分散于液相。

3. 防止被分散粒子再聚凝

当固体被分散于液体时，必须防止各个被分散的粒子相遇，再形成聚集体。由于分散作用，界面增加ΔA，体系自由能增加$\gamma_{SL}\times\Delta A$，使体系的不稳定性增加，表面活性剂的吸附使$\gamma_{SL}$减小，可部分地降低分散体的热力学不稳定性。在水分散体中，表面活性剂吸附时，亲水基向着水相，增加或产生被分散粒子聚集的能量势垒，能进一步降低已分散粒子聚集的倾向。以上所述，这类的能量势垒可能是静电性或非静电性的。在这些情况下，亲液端基团的溶剂化起着重要的作用，但对其更完全的了解，有待进一步研究。

三、影响分散体稳定性的主要因素

(一) 分散剂的浓度

分散性是表面活性剂应用方面较重要的性质，具有分散性的表面活性剂称为分散剂。分散剂吸附于固体表面，产生较高的吸附能量势垒，使粒子分散于液体介质(一般为水溶液)中。尽管固体粒子的润湿是分散过程的第一步，但表面活性剂只能润湿粒子的表面而不能将能量势垒提到足够高，以使粒子分散，这样的体系不具有分散性。也有些表面活性剂同时具有润湿性和分散性，在应用时常常是同时添加润湿剂和分散剂。

在实际应用中，常以沉降体积达到原有体积的一半所需的时间$T_{1/2}$作为分散体稳定性的量度。大量研究结果表明：一般说来，在低浓度分散剂时，分散体稳定性很差，随着分散剂的浓度增加，分散体的稳定性增加；当到达某一浓度范围时，稳定性进入平稳阶段；分散剂浓度超过某一值后，分散体的稳定性又开始迅速下降(图2－6－4和表2－6－7)。分散体获得最佳稳定性所需的分散剂浓度范围与分散体和颜料的类型有关(表2－6－8和表2－6－9)。

(二) 共存离子的影响

当有小量的电解质的离子在分散体中共存时，可增加分散剂的作用；但大量这些离子共存时，会降低分散剂的作用。如共存量很大，分散剂的作用会消失。如图2－6－5所示，分散体中含有质量分数为0.02％NaCl，十二烷基硫酸酯钠盐的分散作用会增强，但NaCl浓度质量分数为0.35％时，其分散作用消失。

单价电解质的影响较突出，如NaCl；多价金属离子如钙、镁离子等也影响较大。当分散体中含有一些未反应的原料和副产物时对某些种类的分离剂的分散作用有很大的影响，羧酸盐类分散剂更易受影响。

(三) 分散体pH值的影响

由于分散剂的离解度受分散体的pH值影响，所以，分散体的pH值对悬浮稳定性影响

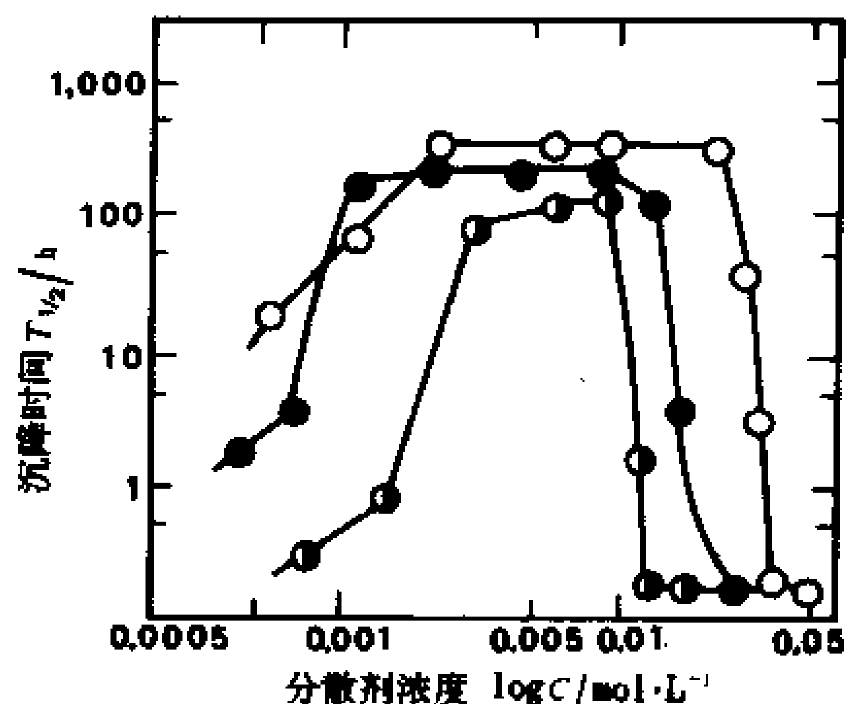


图 2－6－4　质量分数为1%氧化铁分散体$T_{1/2}$与分散剂浓度的关系

●：萘磺酸钠甲醛缩合物　◑：直链烷基苯磺酸钠

○：聚合度为33的聚丙烯酸钠

表 2－6－7　某些表面活性剂对TiO_2水分散体的沉降时间($T_{1/2}$)和稳定性的影响[8]

表面活性剂	$T_{1/2}$值/h			
	0.0001mol/L	0.001mol/L	0.01mol/L	0.1mol/L
烷基苯磺酸钠	0.1	0.2	110.0	0.2
聚丙烯酸钠	75.0	300.0	300.0	0.1
α－萘磺酸钠甲醛缩合物	0.5	110.0	110.0	110.0

表 2－6－8　TiO_2在水的分散体最佳稳定性时表面活性剂浓度范围[8]

表面活性剂	浓度下限/mol·L⁻¹	浓度上限/mol·L⁻¹	$T_{1/2}$/h
十二烷基硫酸酯钠盐	0.006	0.055	110
直链十二烷基苯磺酸钠	0.0015	0.075	100
丁基萘磺酸钠	0.017	0.034	400
聚丙烯酸钠($\overline{M}_r$=3100)	0.005	0.021	300
苯乙烯－马来酸共聚物钠盐($\overline{M}_r$=4500)	0.0004	0.012	—
α－烯基(C_8)马来酸共聚物钠盐($\overline{M}_r$=4100)	0.004	0.012	—
β－萘磺酸钠盐	0.00032	0.21	400
$Na_4P_2O_7$	0.000040	0.014	400

表 2－6－9　某些颜料水分散体最佳稳定性时表面活性剂的浓度范围[8]

表面活性剂	氧化锌		铬　黄		氧化铝		陶　土	
	下限*	上限	下限	上限	下限	上限	下限	上限
十二烷基硫酸酯钠盐	0.0069	0.01	0.005	0.01	0.0089	0.017	0.0069	0.021
聚丙烯酸钠	0.00090	0.01	0.00053	0.011	0.00053	0.0053	0.0002	0.032
β－萘磺酸钠盐	0.00042	0.018	0.00042	0.0083	0.00042	0.021	0.001	0.03

* 浓度范围以mol/L表示

很大。此外，pH值对固体粒子也有很大的影响，特别是氧化物型的粒子，它们具有确定的等电点，在等电点附近表现出一些特性。pH值高于等电点时，颜料粒子带负电荷；在低pH值时带正电荷。颜料的等电点随不同类型颜料而变化，一般在pH4～10范围。

当用十二烷基硫酸酯钠盐作分散剂时，如pH值等于4，低于TiO_2的等电点6.0，在悬浮体中，TiO_2粒子带正电荷，分散剂首先被消耗于中和其正电荷，然后才可使TiO_2粒子形成带负电荷的能量势垒。要使TiO_2分散，悬浮体的pH＜6.0时，需要消耗更多的分散剂。一般来说，在pH＜5和pH＞12时，pH值对分散剂的功能有很大的影响。

(四) 温度的影响

悬浮体的温度变化对分散剂在固体粒子的表面吸附有很大的影响。当在固体粒子表面吸附时，一般为放热，温度升高，分散剂的吸附量减少，在物理吸附时，在较低温度下，吸附量增加。相反，在化学吸附和离子吸附的情况下，随着温度上升，被吸附的分散剂增加。然而，这些类型的吸附总是伴随物理吸附，因此，吸附量取决于固体表面的性质和分散剂的类型，在某一温度下分散剂的总吸附量到达最大值。

常常利用β－萘磺酸钠甲醛缩合物作分散剂来研磨染料，这类分散剂物理吸附在染料粒子上，可改进分散作用，使研磨更容易，染料粒子能很好地分散在染料溶液中。随着温度上升，其分散性下降，在80℃以上分散性几乎全部失去，染料粒子发生严重的絮凝。当遇到高温时，必须选用在高温下不会失去分散能力的分散剂。芳香基磺酸钠甲醛缩合物是一种在高温时仍不失效的分散剂，在它的分于内含有酚基的OH基，可通过离子的相互作用吸附在染料粒子表面的官能基上，如氨基、羰基、羧基和其它基团，因而，在高温下仍有较强的分散能力。

当使用非离子表面活性剂用作分散剂时，其亲水性随温度上升而下降。与乳化作用相似，一般悬浮体有其最佳的HLB范围，在高温时HLB值下降。温度上升使非离子表面活性剂的亲水性下降，明显地改变了其在粒子表面的吸附，结果对分散体的稳定性有很大的影响。

四、一些典型分散剂的特性和应用[5]

大多数表面活性剂都有一定的分散作用，但很多表面活性剂由于分散作用不明显，易起泡、不耐热、不耐候和不耐硬水等，很大程度上限制了它们的应用。化妆品使用的分散剂除具有分散性能外，还需考虑其安全性(即对皮肤和眼睛刺激作用)。现将一些典型的分散剂及其应用列于表2－6－10。

表 2-6-10　　一些典型分散剂的特性和应用

分散剂	特性和应用
水溶液分散剂:	
萘磺酸钠甲醛缩合物 (结构式：萘环(SO₃Na)－[CH₂－萘环(SO₃Na)]$_{n-1}$－H)	耐候性较差、会引起退色，是最普遍使用的分散剂，广泛用于染料、颜料、农药、橡胶和乳液分散

续表

分散剂	特性和应用
烷基萘磺酸钠及其与甲醛的缩合物 R … SO_3Na　烷基萘磺酸钠 $-[CH_2-$ … $]_n-H$（R … SO_3Na）　烷基萘磺酸钠甲醛缩合物	低泡、具有优良润湿能力，能有效地降低表面张力，广泛用作分散染料和颜料分散剂。烷基萘磺酸钠甲醛缩合物在100℃以上仍然具有分散能力
苯酚磺酸钠、萘酚磺酸钠和甲醛缩合物 OH … CH_2 … SO_3Na]$_n$ [… CH_2 … OH … SO_3Na]$_m$	功能十分好的分散剂，耐温高达130℃。用作分散染料印染聚酯纤维分散剂
烷基二苯基醚二磺酸钠 R … O … SO_3Na　SO_3Na	苯乙烯－丁二烯乳液聚合良好分散剂，有极好的贮存稳定性、化学和机械性能
木质素磺酸钠	深棕色，用于带色产品。广泛用于混凝土、陶瓷、分散染料和其他廉价产品
聚丙烯酸钠 $-[CH_2-CH(COONa)]_n-$	有较大极性的粗粒子，是很有效的分散剂，对分散无机颜料如碳酸钙、氢氧化铝、二氧化钛、氧化铁等特别有效，但对低极性的颜料和分散染料分散力较差，低泡和耐候性好。各种类型产品(如Carbomer系列)，已成为药品和化妆品工业广泛应用的分散剂、增稠剂和赋形剂，主要用于含粉类的美容化妆品
非水溶剂分散剂： 烷基苯或烷基萘磺酸盐 $(R-$ … $-SO_3)_2M$	油漆、油墨、润滑剂用的分散剂

续表

分散剂	特性和应用
$(R—C_{10}H_6—SO_3)_xM$　M=Ca,Mg	
磺基琥珀酸二辛酯钠盐 $NaO_3S—CH(COOC_8H_{17})—CH_2COOC_8H_{17}$	很好的非水溶液和水溶液分散剂
烯烃和马来酸共聚物部分酰胺化或酯化的化合物 $\left[R—CH(X)—CH(COOH) \right]_n$　R=烷基 X=NHR 或OR(R为烷基)	染料、油墨分散剂
胺类衍生物: 脂肪酸烷基醇酰胺$RCON(CH_2CH_2OH)_2$ 聚氧乙烯烷基胺$RN[(C_2H_4O)_nH]_2$ 烷基胺和烷基二胺及三胺 RNH_2CH_3COOH;RNH_2RCOOH $RNHCH_2CH_2NH_2$;$RNCH_2CH_2CH_2N(CH_2CH_2CH_2NH_2)_2$	颜料分散剂，可防止着色剂分离，也用作抗静电剂，用作油漆、油墨溶剂的分散剂，颜料表面改进剂和沥清乳化剂
烯类和马来酸钠共聚物 $\left[Z—CH(COONa)—CH(COONa) \right]_n$　Z=乙烯、丙烯、丁二烯、辛烯	耐候性好，由于有较强发泡性质，使其应用受一定限制。常用于乳胶漆、陶瓷、农药，以及无机和有机颜料、分散染料的分散剂
聚磷酸盐 $NaO—P(=O)(ONa)—O\left[P(=O)(ONa)—O \right]_n—P(=O)(ON)—ONa$	高温时易水解，并随时间变化，这限制其应用范围，成本低，广泛应用于无机颜料分散
羧甲基纤维素	利用位阻起稳定作用的分散剂。主要用于洗涤剂，抗再沉积特性突出
硅酸镁钠(Laponite系列)和硅酸铝镁(Veegum系列)	层状结构硅酸盐，结构化的赋形剂(见第一篇第四章第六节)。主要用于牙膏、香波护发素、膏霜、乳液、止汗剂和药物用增稠剂、分散剂和流变性改进剂

续表

分散剂	特性和应用
含环氧乙环的非离子表面活性剂 R—C_6H_4—$(OCH_2CH_2)_nOH$　R为辛基或壬基	有机颜料和分离染料有效的分散剂，主要用于油墨、乳胶漆、染发剂
环氧乙环和环氧丙烷嵌链及接枝共聚物 $H(OCH_2CH_2)_x[OCH(CH_3)_3CH_2]_y(OCH_2CH_2)_2OH$	广泛利用位阻起稳定作用的分散剂

第四节　固体粉末粒子的表面处理[6,8,9]

如上所述，表面活性剂与粒子表面的相互作用可利用来增强粒子的润湿作用和分散作用，作为控制絮凝和抗凝的方法。表面活性剂也可被利用于改变粒子表面的亲水和亲油性。表面处理用的表面活性剂的选择取决于产品的最终用途和性质，同时也取决于被处理粒子的类型。

在化妆品工业中，颜料和填充剂粉末粒子的表面处理已成为提高美容化妆品质量、改进生产过程、提高产品市场竞争力的重要的因素。早在70年代中期，经过表面处理的色料和填充剂已开始进入日本化妆品市场，这使配方师能通过使用新材料和改进工艺过程，配制美观和良好的功能质量的产物。开始时，只是主要使用二甲基硅氧烷处理颜料和填充剂，但由于这类处理的颜料和填充剂有很低的堆积密度，有时压制成粉饼较困难，此外，制得的产品具有较干的感觉，以至涂抹于皮肤上时，有不够滑润的感觉。后来发展了金属皂、氨基酸和卵磷脂等处理的颜料和填充剂。

一、表面处理颜料的好处

使用表面处理颜料和填充剂的好处可分为两方面：化妆品外观和使用性能的改善；生产过程的改进。

(一) 化妆品外观和使用性能的改善

主要包括一些消费者使用时可直接感知的外观性能和使用性能，也包括一部分可通过物理和化学方法可测定的性能。消费者可从这方面获得较多的好处，也是刺激表面处理颜料市场增长的重要的直接因素。

① 干湿两用粉饼：使用表面处理颜料压制的粉饼，消费者在家使用时，使用湿海绵涂抹;在白天补妆时，使用干粉扑涂抹局部地方。这类干湿两用粉饼不结团和不发粘，这是传统颜料所不能做到的。

② 疏水性：表面处理的颜料和填充剂的疏水性能可满足生产各类美容化妆品的需要，由它配制的化妆品保持美观的时间较传统颜料长。

③ 皮肤粘着作用：由于疏水性增强和表面性质的改善，使粉体在皮肤粘着作用增大，除耐久性增加外，脱落减少，不易沾污衣物。

④ 产品使用的肤感：大多数表面处理后的粉体会赋予最终产品十分平滑和丝一般

柔软的肤感。产品使用肤感的改进增加了产品的价值和对顾客的吸引力。

⑤ 悬浮作用：表面处理改变了颜料的表面性质，如在指甲油中，使用表面处理的颜料可消除较重的无机颜料因日久而沉降的问题。

⑥ 润湿作用：大多数的表面处理都会增加颜料和填充剂的润湿作用。除美容作用外，还可提供护肤作用。

⑦ 涂抹和分散性：易于涂抹(包括平滑可分散性)是当今消费者日益关注的使用性能。利用表面处理的粉体制成的最终产品比传统的制品更容易涂抹与分散，更具平滑性。

(二) 生产过程的改进

① 分散性：在大多数配方中，表面处理的粉体比未处理的对照粉体更容易分散，并可防止颜料粒子在贮存和生产过程中聚集。这样也缩短了生产时间和节约能源。

② 压制性能：大多表面处理的粉体是较容易压制成型的。表面处理也使制剂与粘合剂混合容易，因而，改善压制成型的性能。这都有助于减少生产时间和提高产品质量。

③ 油的吸附作用：粉体经表面处理可降低其吸油能力。这种作用使配方师能配制具有给定粘度，而颜料含量又较高的产品，或具有同样颜料含量较低粘度的产品。

④ 均匀的表面性质：表面处理的颜料和填充剂表面性质均匀，较容易与其它物料均匀地混合，可缩短生产过程所需的时间。

⑤ 收缩性：在制造笔类美容化妆品(如眉笔)过程中，由于表面处理颜料的疏水性，吸附潮气较少，在贮存时，也不会释放很多的水分，因而，其收缩性比未处理颜料的制品小。

二、化妆品颜料和填充剂常用的表面处理剂

1. 甲基硅氧烷

甲基硅氧烷是最早使用的颜料表面处理剂，至今，它仍然是可提供最高疏水程度的表面处理剂，它使着色剂在指甲油中悬浮很有效。有时为了减少皮肤阻力，将它与矿物油结合使用。

2. 甲基硅氧烷/氢化卵黄油

这种混合物比单使用甲基硅氧烷更优异，它使颜料具有较强的疏水性，并具有平滑性，如奶油般的肤感。用它处理颜料可压制性能比单独使用甲基烷氧烷处理颜料好。

3. 二甲基硅氧烷

二甲基硅氧烷种类很多，它是新的一代硅氧烷基的表面处理剂。使用二甲基硅氧烷完全可消除过程中可能产生的氢气，并可提供平滑的肤感。

4. 金属皂

金属皂作表面处理剂是最经济的办法。它可提供良好的疏水性，并使粉末产品具有平滑和柔软的肤感。它也具有粘结剂的作用，有助于粉末的压制。

5. 氨基酸

氨基酸最适合于湿粉用粉体处理。除疏水性外，它还有助于改善美容化妆品粘着性和耐久性，并使颜料和填充料具有微酸性，与人类皮肤pH值匹配。氨基酸处理的颜料粘在表皮上，可抑制细菌生长，有助于皮肤表面一些敏感活性物的防腐。

6. 卵磷脂

氢化卵磷脂处理的颜料和填充剂是肤感最好的粉体，最平滑和柔软，最相似奶油般的肤感。由蛋黄制取的卵磷脂应避免有气味。豆类制取卵磷脂有颜色。此外，蛋黄卵磷脂含有较多的磷脂。

7. 胶原(蛋白)

胶原(蛋白)处理的颜色和填充剂具有疏水性和吸湿性，对皮肤粘着作用强。它的吸附水的能力是甲基硅氧烷处理粉体的10倍。

8. 聚乙烯

聚乙烯处理的粉体与化妆品配方中的油相混合性好，具有优良皮肤粘着性。普遍应用于处理指甲油用的着色剂，能延缓重的无机颜料下沉的倾向。

9. 聚丙烯酸酯/卵磷脂

这种表面处理剂使颜料和填充剂具有疏水性和吸湿性，其吸附的潮气量是甲基硅氧烷的30倍。它把耐久性和良好的皮肤润湿作用结合起来。

10. 尼龙

尼龙处理的着色剂可提供更平滑的肤感，有助于减慢指甲油的沉降，如同甲基硅氧烷和聚乙烯一样相同，可改善产品的稳定性。

11. 二甲基硅氧烷－聚醚共聚物

多数表面处理的颜料是疏水性的。二甲基硅氧烷－聚醚共聚物处理的颜料为亲水性，特别适用于水溶液的体系。它可改进产品的稳定性和减少着色剂的分离，易于在水中分散，减少研磨时间。

12. 月桂酰赖氨酸

这类的处理剂大多数性质相似于一般氨基酸表面处理剂。它主要用于填充剂和珠光颜料的表面处理。

13. 金属烷基氧化物

这类物质主要以有机钛酸酯为基础。这类独特的表面处理剂可使颜料和填充剂在美容化妆品应用时具有优异的肤感，适用于干或湿的美容化妆品的配方。

14. 含氟碳氢化合物

这类处理剂以聚氟烷基磷酸酯为基础。它可使颜料具有疏水性和憎油性，结果在配方中油和水对着色剂影响不大，色调漂移小。其它聚合物如过氟聚甲基异丙基醚也显示出相似的疏水和憎油性。

三、使用表面处理颜料应考虑的因素

1. 区分表面处理颜料与表面涂层

上述各种类型的表面处理剂与粉末颗粒之间存在着真正的表面键合的作用，其表面处理是经过多步的过程。在市场上，也有一些用机械混合法生产的表面涂层的颜料。这类颜料应用于化妆品时，其最终产品没有上述的性能。在球磨过程中，摩擦作用会使覆盖层剥离。在使用时应注意区别真正表面处理的颜料。

2. 使用的pH值

表面处理的着色剂使用的pH值范围5.0～8.0，因为在此pH值范围以外，表面处理会

被破坏。甲基硅氧烷处理的着色剂不能在低于pH7.0下使用，低于pH7.0，可能产生氢气。

3. 粉碎作用

使用月桂酰赖氨酸处理的着色剂应被免过度粉碎作用。含有氨基酸处理粉体的基质在粉碎后应冷却至室温，以防止团聚。

4. 使用温度

表面处理着色剂使用的温度范围应与其未处理相应的着色剂的使用温度相同。

5. 多种类型的表面处理

在很多情况下，可能希望在同一的配方中，使用不同类型的表面处理粉体。为了增加产品的功能，可以是单一颜料多种类型的表面处理，也可以是不同颜料不同类型的表面处理，在一般情况下也可相互配伍，没有拮抗作用。也可以将未经表面处理的颜料与表面处理的颜料混合使用，表面处理的颜料含质量分数越大，最终产品功能越好，其用量的比例取决于功能和成本的综合平衡。

参考文献

〔1〕 Rosen, M.J: Surfactants and Interfacial Phenomena, Second Edition, New York, John Wiley & Sons, 1989, pp.240～275;pp.337～362

〔2〕 Myers D: Surfactant Science and Technology, VCH Publishers, Inc., 1988, pp273～310

〔3〕 吉田時行等共编:《新版界面活性剤ハンドブック》,196～225页,245～256页,工学図書株式会社版,1987年。

〔4〕 Kao Corporation: Surfactants－A Comprehensive Guide, Tokyo, 1983,pp.42～48; pp.68～78

〔5〕 Rybinski, W.V. et al.: Adsorption and Wetting, in Nonionic Surfactants－Physical Chemistry, Schick, M.J. ed., New York, Marcel Dekker, 1987,pp.45～107

〔6〕 Fox, C.: Surfactants in Cosmetic Suspensions, in Surfactants in Cosmetics, Rieger, M. ed.,New York Marcel Dekker, 1985,pp.401～429

〔7〕 Att wood, D.and Florence, A.T.: Surfactants in Suspension system, in Surfactant Systems－Their Chemistry, pharmacy and biology, New York, Chapman and Hall, 1983, pp.567～612

〔8〕 Fraulker, E.B. and Zavadoski, W.J.: Pigment surface Treatments－A Bench Chemist's Guide, Cosmetic & Toiletries, Vol.109,No.4,69～72(1994)

〔9〕 Bosmann, D.: Dispersion of Pigment in Powder Cosmetics, Cosmetics & Toiletries, Vol.109, 87～89(1994)

第七章　化妆品流变学概要

化妆品是直接涂敷于身体的用品，所以，使用方便，并有舒适的用后感是决定化妆品价值和消费者对该产品欢迎程度的一大重要因素。以护肤产品为例，在容器内的产品要显得较稠，并有较高的表观粘度；当产品用手涂抹于皮肤表面(相当于施加切应力)时，常常希望产品的稠度降低，能很容易地分散涂敷于皮肤上。这些现象涉及到在切应力作用下，产品的变形流动问题。因而，采用流变学的方法对化妆品的特性、使用感和效果作出正确评价是很有必要的。

多数化妆品属半固体分散体系，即分散物质在分散介质中分散成胶态、微粒和粗粒状。化妆品流变学就是依赖于对粘性、弹性、硬度、屈服值、粘弹性等进行客观的测定，用流变学方法剖析这类物质的特性，即建立化妆品的客观特性与主观感觉的联系，剖析结构成分的相关性和内部结构。从化妆品开发到消费者使用阶段流变学都起着很大的作用，这包括产品配方设计、工艺过程和设备的选择、生产过程的技术和质量管理、贮存方面的稳定性，甚至包装材料的选择和容器的孔径等，这些都要考虑流变学的因素。

流变学是研究物质流动和变形的一门科学。现已发展成为一门涉及范围很广的独立学科。本章仅对与化妆品有关的分散体系的流变性质作一简要介绍。

第一节　流变学基础[1~3]

一、牛顿流体

为了严格地定量引入粘度概念，设想一个模型，如图2－7－1所示，让液体封闭在两块平行薄板之间，其中一块薄板可以移动，另一块则保持静止状态。这两块板的间距为y。令一个力F沿切向作用于可滑动的顶板，板的面积为A，则称作用于该面积平行切线方向的应力为剪切应力τ，即：

$$\tau=\frac{F}{A}\quad [\text{单位: 牛/米}^2=\text{Nm}^{-2}(\text{帕})] \qquad (7.1)$$

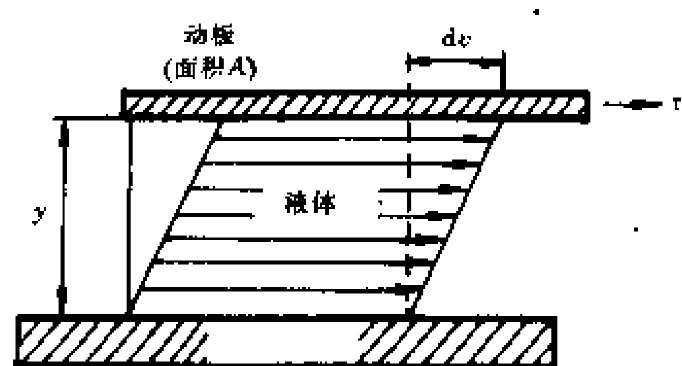


图 2－7－1　简单流动(牛顿流动)平行板模型的定量关系示意图

在切变力的作用下，顶板相对于静止的底板以速度v横向滑动。当以这种方式滑动时，两块板之间的许多液层也发生横向位移，正如图2－7－1所示。顶部液层的位移速度最高，而底部液层的位移速度最低(为零)，其他中间层位移速度则介于两者之间。然而，对液体任何部分说来，速度梯度D是个常数，

$$D=\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}y} \qquad [\text{单位: } \frac{\mathrm{m/s}}{\mathrm{m}}=\mathrm{s}^{-1}] \tag{7.2}$$

速度梯度D称作剪切速率。

液体流动时有速度梯度的存在，运动较慢的液层阻滞着较快层的运动，因此，产生流动阻力。剪切应力的作用就是克服流动阻力，以维持一定的速度梯度而流动。对于纯液体或小分子溶液等简单液体(或称理想流体)，在层流条件下剪切应力与剪切速率成正比关系。即:

$$\tau=\eta D \tag{7.3}$$

或

$$F=\eta A\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}y} \tag{7.4}$$

这就是著名的牛顿公式，比例常数η即是液体的粘度，也称动力粘度(Dynamic viscosity)。SI粘度单位是帕·秒，缩写为Pa·s(Pascal Second)。CGS制系统中，广泛使用的粘度单位是泊(P)，1Pa·s等于10P，或1mPa·s等于1cP(厘泊)。

凡符合牛顿公式的流体都称为牛顿流体(Newtonian flow)，其特点是粘度只与温度有关，不受剪切速率的影响。对于牛顿流体，η有时也称为粘度系数，现在通称为粘度。

经典流体力学中，把用材料密度去除动力粘度所得的商称为运动粘度(Kinematic Viscosity)v，即

$$v=\frac{\eta}{\rho} \qquad [\text{单位: } \mathrm{m^2 \cdot s^{-1}} \quad (\text{米}^2\cdot\text{秒}^{-1})] \tag{7.5}$$

ρ为液体密度。CGS制系统中，运动粘度的单位为St(斯)。

对于大多数流体来说，η并不是常数，而是剪切速率D的一个函数，即$\eta(D)$，函数$\eta(D)$定义为"剪切粘度"或简称粘度，在文献中常常称为表观粘度。

描述流体的流变特性时，常以剪切速率D与剪切应力τ作图，得到的曲线称作流变曲线，(图2－7－2)，根据流变曲线的特性，可将体系按其流变特性进行分类。另一种表现体系流变性质的方法是以动力粘度η与剪切速率D作图(图2－7－3)，得到η—D关系图线，对了解体系的流变性质也是很有用的。

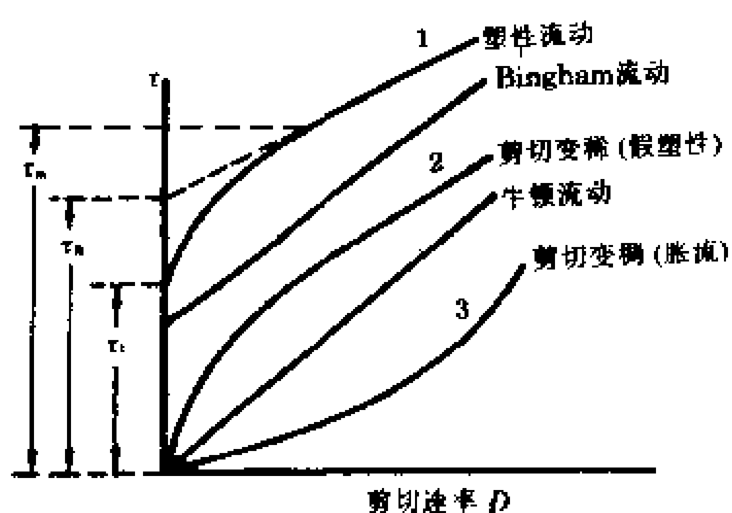


图 2－7－2 牛顿流体和非牛顿流体的τ—D关系图

(τ_m、τ_B和τ_l 分别为上限、外推和下限屈服值)

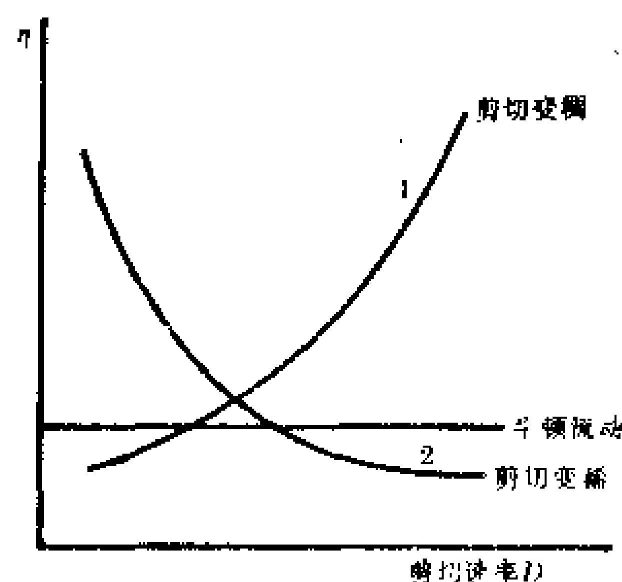


图 2－7－3 牛顿流体和非牛顿流体的η—D关系图

二、非牛顿流体

在实际应用中遇到的大多数是浓分散体系，它们的流变性要复杂得多，其τ—D关系不符合牛顿公式，即τ/D的比值不再是常数，而是剪切速率的函数；其τ—D关系图线不象牛顿流体那样是一条通过原点的直线，而是图2－7－2所示的各种图象。根据流变曲线可将流体分成以下几种流型。

（一）假塑性体(Pseudoplastic system)

这是一类常见的非牛顿流体，大多数大分子溶液和乳状液均属于假塑流型。此种流型的特点τ—D曲线从原点开始［图2－7－2曲线2］，其剪切应力与剪切速率之比值随切速增大而下降；换言之，其表观粘度随剪切速率增加而下降，也即流动越快显得越稀，最终达到恒定的最低值［图2－7－3曲线2］，称为"剪切变稀"非牛顿流体，或"剪切变稀"行为。

τ—D关系曲线上各点的斜率则是该剪切速率下流体的表观粘度，上述τ—D曲线表明，在剪切速率非常低(切应力)的极限情况下，粘度是较高的常数值，称为零切粘度η_0；同时，在高剪切速率(切应力)的限制情况下，粘度也变为常数η_∞，其值较低。可以用第一牛顿区和第二牛顿区两个术语来表示粘度达到恒定值的两个区域。

如果对Cross模型推导出的通用流动曲线公式作一定的近似处理，例如$\eta \ll \eta_0$和$\eta \gg \eta_\infty$，对这类流体可用幂数定律描述：

$$\tau = kD^n \quad (0<n<1) \text{ 或 } \eta = kD^{n-1} \tag{7.6}$$

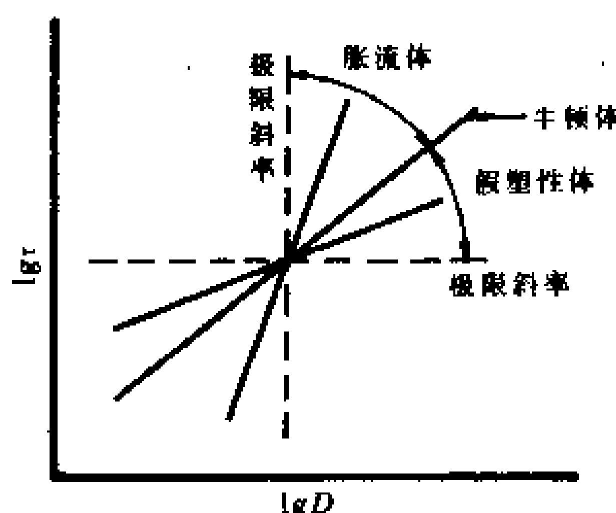


图 2－7－4　不同流型的$\lg\tau$—$\lg D$图

式中，n称为幂律指数；k稠度指数(Consistency Index)，单位为$Pa \cdot s^n$。k值越大，液体越粘；n值小于1，是非牛顿性的量度，与1相差越多，则非牛顿行为越显著，η为非牛顿流体的表观粘度，$n<1$，则η随D的增大而变得下降(图2－7－3曲线2)。若以剪切应力与剪切速率的对数对图，则得直线(图2－7－4)。

对于很多材料，在剪切速率为2～3数量级的范围内式(7.6)表示的幂律模型与实际相符合。它广泛用于描述流体的非牛顿流动性质，进行理论分析以及实际工程应用。但是，在确定模型数据范围以外应用幂律时，必须小心谨慎。表2－7－1选择列举一些熟知非牛顿材料幂律参数的典型数值。

表 2-7-1　一些材料在特定剪切速率范围内的典型幂律参数

材　料	$k/Pa \cdot s^n$	n	剪切速率/s^{-1}
圆珠笔墨汁	10	0.85	10^{0}～10^{3}
织物调整剂	10	0.6	10～10^{2}
高分子熔体	10000	0.6	10^{2}～10^{4}
熔融巧克力	50	0.5	10^{-1}～10
滑模液	0.5	0.4	10^{-1}～10^{2}
牙膏	300	0.3	10^{0}～10^{3}
润肤膏	250	0.1	10^{0}～10^{2}
润滑脂	1000	0.1	10^{-1}～10^{2}

大量的化妆品乳液都表现出假塑性的流变行为。在体系中高聚物分子和一些长链的有机分子多属不对称质点，在速度梯度场中会取向，将其长轴转向流动方向，因此，降低了流动阻力。另外，在切速的作用下质点溶剂化层也可以变形，这同样也可减少阻力。剪切速率越大，定向与变形的程度越甚，于是，表观粘度随切速增加而降低。显然，切速很高时，定向已趋于完全，粘度不再变化。上述两个切速很低和切速很高区域确实出现直线关系，两个牛顿区对应于完全不定向和完全定向，中间区段符合幂数定律公式(7.6)。

(二) 塑性体(Plastic flow)

塑性流体也称Bing ham体，其流动曲线是一相似于假塑性体的曲线，但不通过原点而是与切应力轴交于τ_y处。只有$\tau>\tau_y$时，体系才流动，τ_y称作屈服值(yield value)。Bingham对这类体系的研究最早，也最多，提出塑性体的流变公式，称为Bingham模型公式:

$$\tau-\tau_y=\eta_{PL}D \tag{7.7}$$

式中，η_{PL}称为塑性体的粘度(均为常数);τ_y为屈服应力值，在某一温度下，对于给定系统为常数。η_{PL}和τ_y是塑性体流变性质两个特征参数。

塑性体可看作为具体屈服值的假塑性体。同属于剪切变稀的流体。如图2－7－2曲线(1)所示，在高剪切速率时，曲线这部分变成直线，开始变成线性关系时的切应力称为上限屈服值τ_m;沿线性部分直线外推至切应力轴，截距的剪切应力称为外推屈服值τ_B;使流体开始流动所需最低的剪切应力称为下限屈服值或屈服值τ_l。

在化妆品中，表现出塑性体性质的产品包括牙膏、唇膏、棒状发蜡、无水油膏霜、湿粉、粉底霜、眉笔和胭脂等。只有当悬浮液浓度到达质点互相接触时才有塑流现象。体系静止时质点形成三维空间结构，屈服值的存在是由于体系中三维网格作用力较大，使液体具有“固体”的性质，有很高的粘度。只有当外加剪切应力超过某一临界值时，这些网格崩溃，被拆散，液体才发生流动，故在($\tau-\tau_y$)作用下体系犹如牛顿流体一样。剪切应力取消后，体系中结构又重新恢复。尽管对塑流体的这种理解不免有些理想化，但在实际应用中较方便，许多真实流体行为与之十分相近。

(三) 胀流体(Dilatent flow)

胀流体与假塑性体相反，其表观粘度随切速增加而变大，即剪切变稠［图2－7－2曲线3］。幂数定律(式7.6)也适用，但$n>1$(图2－7－4)。胀流体的颗粒必须是分散的，而不是聚结的;分散相浓度需相当大，且应在一狭小的范围内，剪切增稠区域仅仅只有一个数量级的切变速度范围。在浓度较低时为牛顿体，较高时则为塑性体。胀流体在切应力不大时，粒子全是散开的;切应力增大时，可能引起微结构的重排，以致流动的阻力随切速而增加。多数粉末和分散粒子都在稠密充填的分散体系中显示出胀流体的性质(在较小切速范围内)。

三、非牛顿流体的时间效应

在浓厚乳浊液中(如化妆品的膏霜、稠乳液和牙膏等)给予低而一定的剪切速度时，不立即显示出所对应的剪切应力值，而是如图2－7－5所示，剪切速率恒定，剪切应力随时间减少［图2－7－5(a)］或增加［图2－7－5(b)］，接近至某一定值。这是由于在给定剪切

速率的作用下，破坏了形成液滴凝聚体的结构和结构再生之间产生平衡而需要一定时间。这类体系，在恒定的剪切应力或剪切速率作用下，其表观粘度随时间减小，并接近某一定值；当剪切应力或剪切速率解除后，粘度会逐渐回复（图2－7－6），这种非牛顿流体的等温可逆性表观粘度减少的时间依赖性效应称为触变现象（Thixotropy）或触变性。触变性不是一种流型，而是某些假塑性体表现出的一种性质。

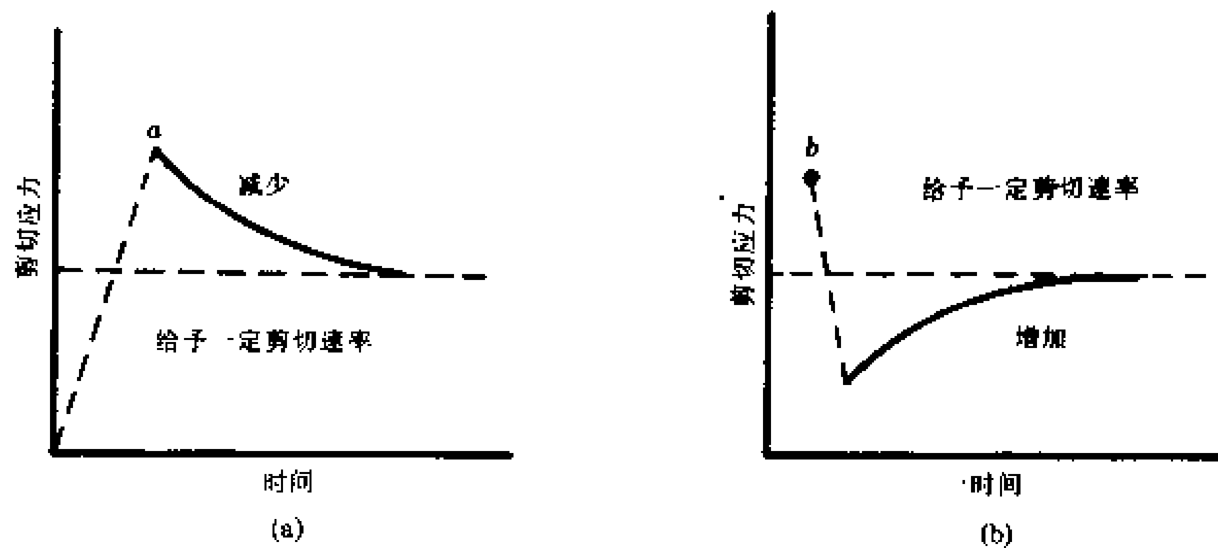


图 2－7－5　一定剪切速率下剪切应力随时间变化

剪切速率保持一定的变化，开始时增加速率，然后再逐渐减少时，在未给予结构平衡时间的各剪切速率下测定其剪切应力或表观粘度，则得到如图2－7－7所示的滞后环（hesteresis loop）。触变曲线的形状和面积因扫描时间和最大剪切速率而变化。这种变化可能是可逆的或不可逆的。这类体系的加工过程的历史（如高速匀质、胶体磨、输送泵类型等）对产品的最终流变性有很大的影响。

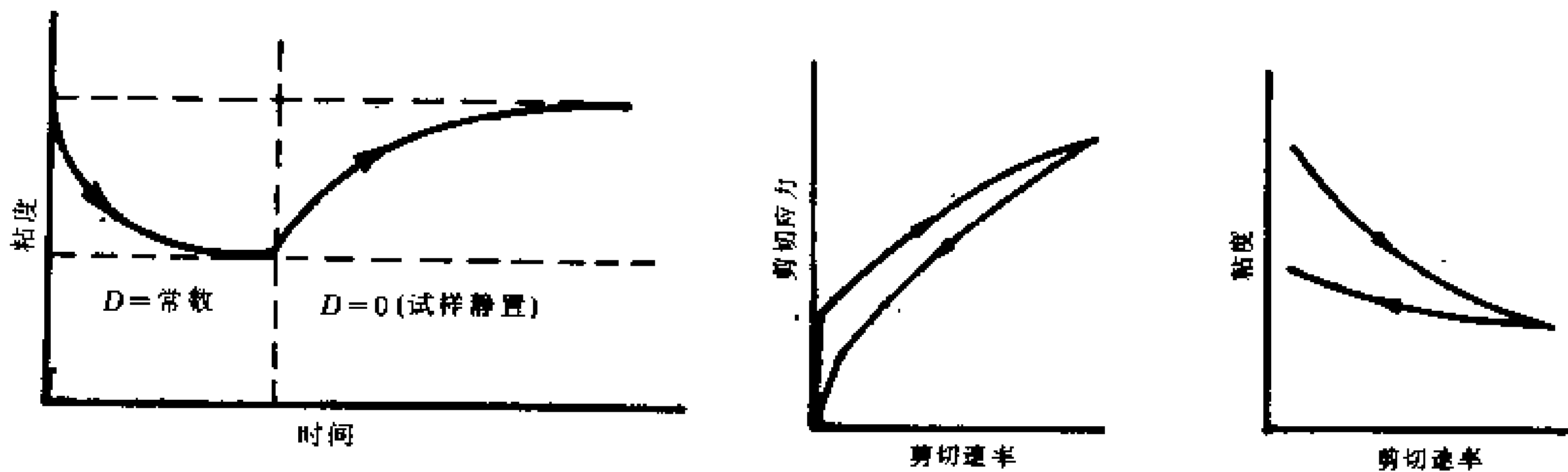


图 2－7－6　一定剪切速率下表观粘度随时间变化

图 2－7－7　显示触变性的乳浊液滞后螺动

关于触变性产生的原因，比较流行的看法是认为针状或片状质点比球形质点易于表现出触变性。由于它们的边或末端间的相互吸引而搭成架子，流动时结构被拆散，且剪切应力使质点定向，被拆散的质点要靠布朗运动使颗粒末端或边相碰撞才能重建结构，这个过程需要时间，因此表现出触变性。但实际情况是相当复杂，许多问题尚不清楚。

触变性有许多实际应用，化妆品中的膏霜、牙膏、唇膏和湿粉等都要求较合适的触变性。硅铝酸盐类的无机增稠剂有很好的触变性。

此外，在不可逆现象中，还存在流凝性（rheopexy），它与触变性相反，表现为在剪切应

力作用下，粘度逐渐增加，从而促进凝胶化的现象。

四、粘　弹　性

流变学性质上最单纯是粘性和弹性。在化妆品中有一些是可作为单纯牛顿流体对待的溶液(如头油、防晒油、香水、化妆水和花露水等)。但是，膏霜或粉体的分散体系，就成了粘性和弹性都有的粘弹性体，表现出复杂的流变学性质。

(一) 蠕变柔量的时间效应

一些化妆品的膏霜和乳液，因分散粒子的相互作用，在剪切应力在下限屈服值以下时，变化的剪切应力或剪切速率作用下，其内部结构经历着微小的改变，在这样情况下，这些具有塑性的乳液显示出粘弹性(viscoelastic)，即表现固体(弹性)和液体(粘性)的特性。流变学利用蠕变柔量(creep－compliance)和蠕变柔量—时间的关系来描述这一特性。

蠕变柔量是应变与所施的恒应力之比。图2－7－8是由实验结果所得的蠕变柔量［$J(t)$］与时间(t)的关系曲线。曲线有几个不同的区域。AB段代表刚开始施加应力的阶段，AB称为瞬时弹性柔量(J_0)，相应于很短的时间范围。如果在B以前，除去应力，乳液不会经历任何永久性的变化。在B点以后曲线曲率下降，最后，在C点以外蠕变柔量随时间线性地增加。BC区域代表延迟弹性柔量(J_R)，CD是牛顿弹性柔量(J_N)。如果应力在D点时除去，应变也会按照上述相似的变化顺序复原，但不是沿着原来的路线复原，首先是瞬时弹性复原(DE)，然后是推迟弹性复原(EF)，最后曲线平坦地伸延(FG)，由G至横坐标的垂直距离l代表单位应力下的不可逆应变。不可逆应变与试验时样品的结构改变程度有关。

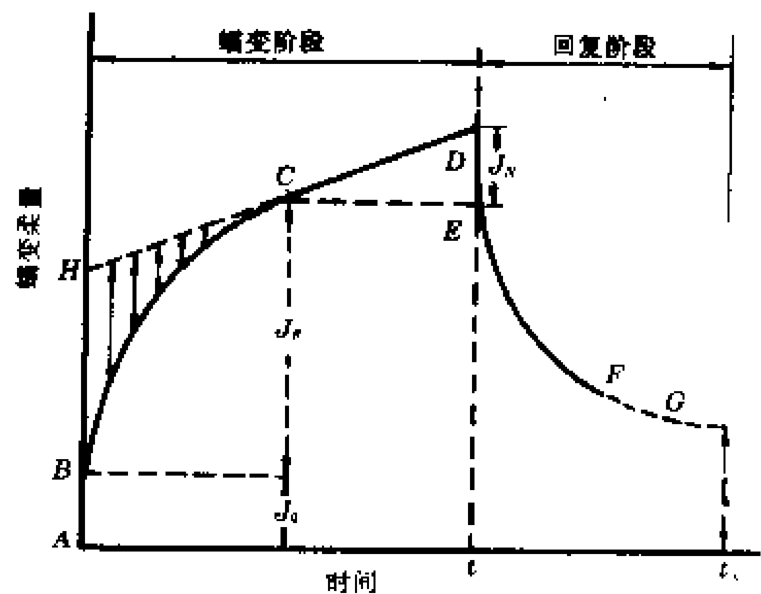


图 2－7－8　具有粘弹性乳液的蠕变柔量—时间关系特性

乳液的粘弹参数可由蠕变柔量—时间关系曲线ABCD进行分析。在施加应力后，任一时间t，总的蠕变柔量$J(t)$可表达如下：

$$J(t)=J_0+J_R+J_N \tag{7.8}$$

当$t\to 0$时，$J(t)=J_0$ (7.9)

如果乳液表现出线性粘弹性时(应力和应变之间为线性关系)，在低应力范围内，对过程的变量可作如下的分析：

$$J_0=\frac{1}{G_0} \tag{7.10}$$

式中，G_0为瞬时弹性模量。两参数可由测量图2－7－8中AB距离求得。$J_N=t/\eta_N$，η_N为牛顿粘度。

延迟蠕变柔量区域BC具体体现了各种不同结合力的强度对所施应力的响应。这些结合力的性质随不同的体系有不同的变化。在开始时，只有最弱的结合被破坏，在较长的时

间，尽管所施应力不变，但有些较强的结合也会被破坏。被破坏的结合键的总数与应力大小有关。

延迟蠕变柔量可用各个分组分i的蠕变柔量J_i的加和值代表：

$$J_R=\Sigma_i J_i\left[1-\exp(-\frac{t}{\tau_i})\right] \tag{7.11}$$

式中，τ_i是i组分的延迟时间，$\tau_i=\eta_i J_i=\eta_i/G_i$，$\eta_i$为粘度，$G_i$为延迟弹性模量。现设定：

$$\Sigma_i J_i-J_R=Q \tag{7.12}$$

由7-10式，可得到下式：

$$\Sigma_i J_i\left[\exp(-\frac{t}{\tau_i})\right]=Q \tag{7.13}$$

式中，Q代表在任一选定时间t时蠕变柔量—时间曲线的外推线性部分CH与CB部分曲线之间的距离。如果7.13式取对数，则可得下式：

$$\ln\Sigma_i J_i-\Sigma_i\frac{t}{\tau_i}=\ln Q$$

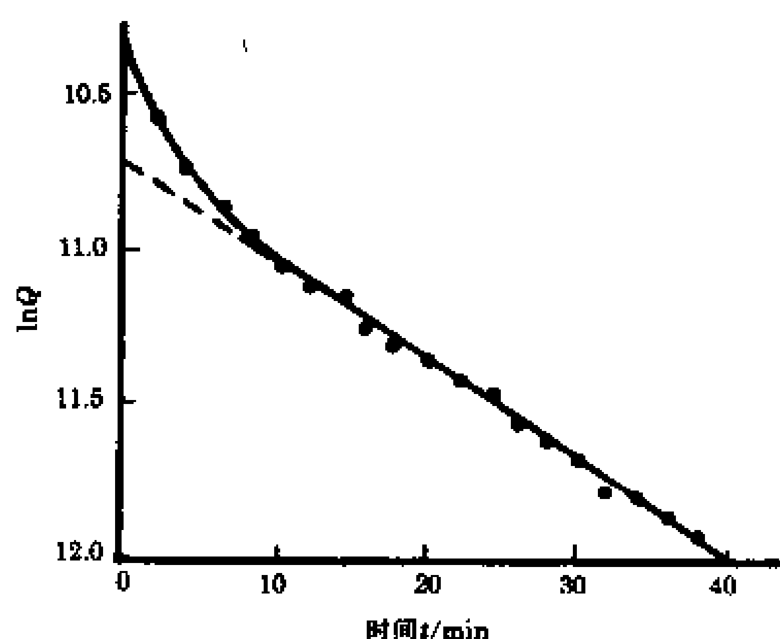


图 2-7-9 ln$Q$—t关系图

对ln$Q$对t作图，在t值较大时为直线(图2-7-9)，低t值时为曲线。将直线部分外推至ln$Q$轴，其截距为lnJ_1，线性部分的斜率为$-1/\tau_1$。

如果在整个t值范围内/ln$Q$—t关系是线性，则说明该体系较简单，只存在一种类型结合力的作用，此时，可以说对蠕变过程的分析已完成。但实际体系是很复杂的，在低的t值时，ln$Q$—t关系为曲线，这表示体系存在其他结合力的作用，在这样情况下，进一步分析蠕变过程时，必须将$\ln[Q-J_1\exp(-t/\tau_1)]$对$t$再作图，在纵坐标上的截距为ln$J_2$，直线部分的斜率为$-1/\tau_2$。如果第二次作图仍然不是一条直线，仍然需要继续将$\ln[Q-J_1\exp(-t/\tau_1)-J_2\exp(-t/\tau_2)]$对$t$作图，$\ln[Q-J_1\exp(-t/\tau_1)-J_2\exp(-t/\tau_2)-J_3\exp(-t/\tau_3)]$对$t$……作图，直至得出一条完全的直线(图2-7-10)。

结合式7-8和7-11，可得下式：

$$J(t)=J_0+J_1\left[1-\exp(-\frac{t}{\tau_1})\right]+J_2\left[1-\exp(-\frac{t}{\tau_2})\right]+\frac{1}{\eta_N}$$

$$=J_0+J_1\left[1-\exp(-\frac{t}{J_1\eta_1})+J_2\left[1-\exp(-\frac{t}{J_2\eta_2})\right]+\frac{1}{\eta_N}\right. \tag{7.14}$$

式中，$J_1=1/G_1$和$J_2=1/G_2$，G_1和G_2分别称为第一和第二延迟弹性模量。

(二) 动态试验

在蠕变柔量—时间关系的实验中，研究乳液对小的恒应力的响应随时间的变化。也可

根据对随时间周期地变化的应力的响应来研究粘弹性。当施加频率为ν(赫芝,Hz)或w $(=2\pi\nu$弧度·秒$^{-1})$的一应力，如果乳液具有线性粘弹性，应变的振幅将与应力的振幅成比例。因而，应变随应力呈正弦波式地改变，但与应力异相(图2－7－11)。

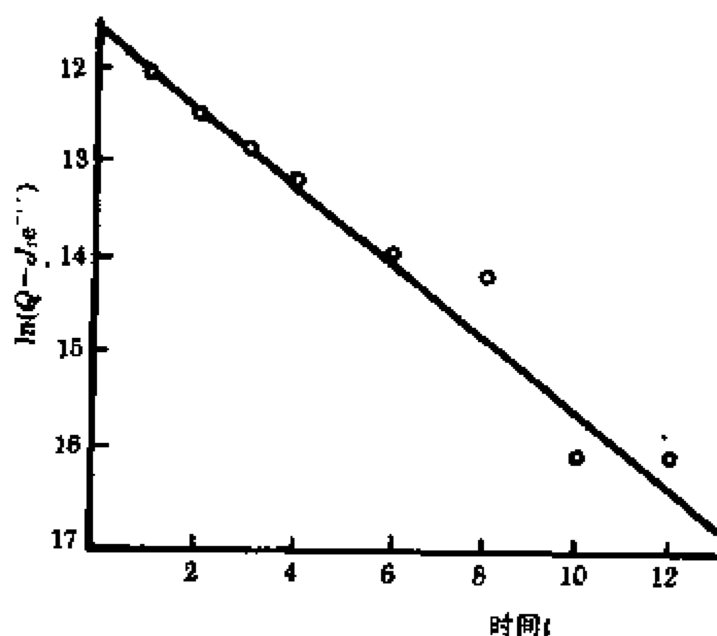


图 2－7－10 $\ln[Q-J_1\exp(-t/\tau_1)]$—$t$关系图

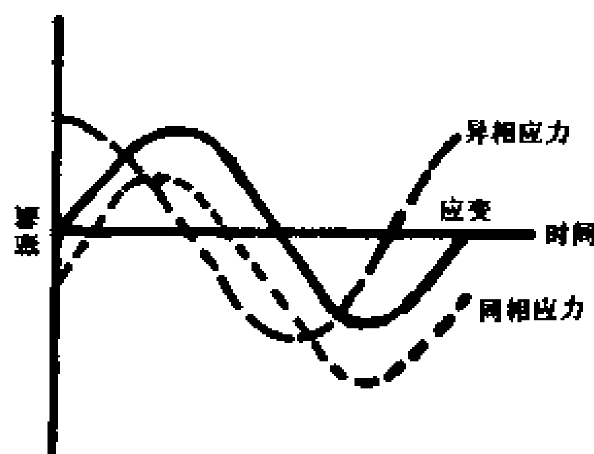


图 2－7－11 在动态流变学研究中应力和应变的正弦波式的变化

在任一频率时，可用复剪切模量G^*(剪切应力除以相应的弹性应变)解释相关的实验结果。G^*由两部分组成：

$$G^* = G' + iG'' \tag{7.15}$$

式中，G'是贮能剪切模量或实剪切模量(正弦剪切应力中与剪切应变同位相部分除以应变之商，单位为Pa)，G''是损耗剪切模量或虚剪切模量(正弦剪切应力中与剪切应变异位相部分除以应变之商)，i由$i^2=-1$定义。同理，复剪切柔量J^*可表示为：

$$J^* = J' - iJ'' \tag{7.16}$$

式中，J'和J''分别为贮能和损耗柔量。参数G'和J'与周期形变时能量的贮存和释放有关；而G''和J''与能量以热能形式损耗有关。此外还存在如下关系式：

$$\frac{G''}{G'} = \frac{J'}{J''} = \mathrm{tg}\delta \tag{7.17}$$

式中，$\mathrm{tg}\delta$为损耗角正切，$J^*=1/G^*$。理想弹性液体剪切应力与剪切应变同相，即$\delta=0$；理想粘性液体，剪切应力与剪切应变位相差为90°，即$\delta=90°$；然而，粘弹性液体$0<\delta<90°$。

同样，粘弹性物质也表现出复粘度η^*，代表交变应力的耗散效应：

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \tag{7.18}$$

式中，η'和η''分别为复粘度中实粘度和虚粘度。$\eta^*=G^*/i\omega$，$\eta'=G'/\omega$，$\eta''=G''/\omega$。

动态研究是利用圆锥－平板型流变仪和其他相似设计的流变仪进行。

第二节 流变性质的测定方法

流变学测定只是测定使物质变形或流动所需的力。由于化妆品体系的复杂性，所以，

对其变形条件的实际问题并未按原有实况表现出来。尽管完全用流变学来规定所有的化妆品是不可能，但作为一种特性的流变学性质则可明确规定。确定化妆品特性的数值有粘度、弹性、松弛时间分布、屈服值等。当测定化妆品的流变性质和应用所得数据时，应根据体系的性质，有目的地选择测定仪器和深入了解所得数据的含义。

从实用的观点，最常测定的流变学性质是粘度。单独测定粘度是不能揭示其流变学的行为，还应包括在某给定剪切速率下测量体系的剪切应力。测量粘度的最明显的优点是较容易和快速地实现，也是简单的质量控制较理想的选择。为了了解体系的流变性质，必须进行在不同剪切速率下，测定剪切应力的改变，构成上述剪切应力—剪切速率关系曲线(图2－7－2)。

粘度的测量必须小心地进行，应考虑到使用仪器的类型和被测定产品的性质，否则，所得的数据是无用、错误或误导的。在讨论粘度测定前，应注意到下列有关事项：

① 被测定的样品应是完全均匀的，并且不含有夹裹的空气和外来杂质。

② 粘度测量应在恒温控制条件下进行。

③ 所加的剪变应力只能使体系形成层流，而不会形成湍流，在这样情况下，样品必须是完全均匀的。湍流可能会导致粘度测量出现较大的误差。

④ 所有粘度读数应在到达稳态时读取。

⑤ 根据平板和圆盘转动测定剪切应力的粘度计，在液体和转动平板之间不应存在滑动。这类滑动的存在将引起表观剪切应力的下降，从而使粘度测量造成较大的误差。对于油脂和油脂性物质往往会发生这样的问题，即滑动层的存在。

⑥ 在试验条件下，样品不应表现出明显的弹性。如果观察到弹性，应在十分低的剪切速率下进行粘度测量或进行弹性的测定。

粘度的测定方法很多，各有其特点，各种产品的标准对所使用粘度计的都有明确的规定。下面只对一些常用方法的原理作简单的讨论。

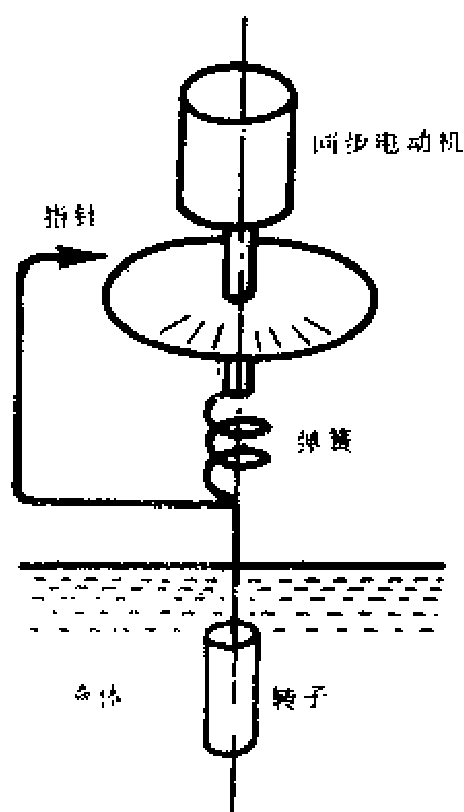


图2－7－12 Brookfield型粘度计

一、Brookfield粘度计

Brookfield粘度计是一种主要测定非牛顿流动粘性液体的实用粘度计。它也是化妆品和洗涤用品工业中使用得最广泛的一种粘度计。大多数情况下，只要使用得当，即可提供较准确的质量控制数据。

Brookfield粘度计(图2－7－12)的工作原理是根据在粘液中以一定角速度旋转的、有特定大小的转子所受的液体粘性阻力转矩大小的测量，然后换算成粘度，由刻度板指针表示，一般由弹簧测出阻力转矩。改变转子和旋转速度，可在非常大的范围(0.001～2000Pa·s)内进行粘度测量。而且通过乘数校正而能高精度地测定非牛顿液体。我国化妆品标准中使用的粘度计NDJ－1型属这种类型。

Brookfield粘度计主要优点是价格较便宜和使用方便。其缺点是没有自动记录设备和恒温装置。一般粘度测定

是在恒温条件下进行，测量时，样品需事先恒温或附加恒温夹套。如果不使用弹簧测定转矩，而采用转矩传感器测量转矩，可实验自动记录，现今，已开始有这类型的程序控制和自动记录的粘度计出售。

二、同轴圆筒回转粘度计

在两个同心圆筒之间装入液体，外筒与内筒的半径分别为R_2和R_1，内筒被试料浸没的高度为L，设将外筒恒速转动，角速度为ω［图2－7－13(b)］。由于筒间液体有粘度，内筒也向相同方向转动，但转矩传感元件或扭丝将产生相反方向的扭矩，至两者相等时，内筒不转。外筒以不同速度转动，每转速代表不同的剪切速率，与粘度阻力呈函数关系的剪切应力可由转矩传感器测得。对于牛顿流体，平衡时从实验测得的转矩T与外筒转速ω之间有下述的关系式：

$$T=4\pi L\frac{R_1^2\cdot R_2^2}{R_2^2-R_1^2}\eta\omega \tag{7.19}$$

$$K=4\pi L\frac{R_1^2\cdot R_2^2}{R_2^2-R_1^2},\quad T=K\eta\omega \tag{7.20}$$

式(7.19)和(7.20)是同轴圆筒回转粘度计的基本公式，K是仪器常数，与仪器几何尺寸有关。

内筒壁面的剪切应力$\tau(10^{-5}N/cm^2)$和剪切速率$D(r)(s^{-1})$分别为：

$$\tau=\frac{T}{2\pi LR_1^2} \tag{7.21}$$

$$D(r)=\frac{2}{R_1^2}\left(\frac{\omega}{\frac{1}{R_1^2}-\frac{1}{R_2^2}}\right) \tag{7.22}$$

通常R_1与R_2相差不大，若两筒间的间隙很小，即$R_2-R_1 \ll R_1$，式7－22可写成：

$$D(r)\simeq\frac{R_1\omega}{d}\simeq\frac{R_2\omega}{d}$$

式中$d=R_2-R_1$，这时$D(r)$可视为常数，其值大小可通过改变转速而加以调节。因此，本法宜于研究非牛顿流体，包括研究$D(r)$对质点定向作用的影响。上述粘度计称为Couette系统。在实际应用中也是外筒固定，内筒转动，称为Searle系统［图2－7－13(a)］。其共同的原则是测定T(转矩)和ω(角速度)间的关系，由此可确定粘度。在实际工作中，两圆筒都有底，在精确的试验时，对此项末端效应应予改正或消除。通常用粘度已知的标准液体校正时，末端效应已被包括在仪器常

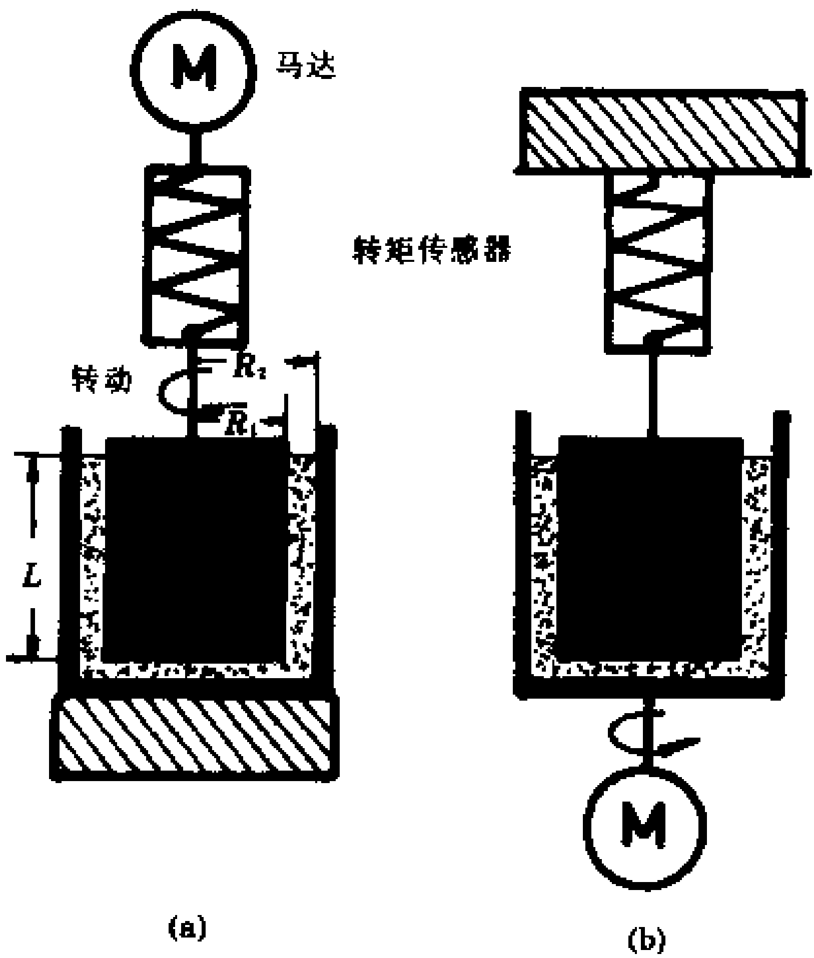


图 2－7－13　同轴圆筒回转粘度计

数K值里面。

三、圆锥－平板型粘度计

圆锥－平板型粘度计(图2－7－14)其工作原理与同轴圆筒回转粘度计相似。在圆锥与平板之间夹有试料，当以角速度ω旋转平板［图2－7－14(b)］或圆锥［图2－7－14(a)］时，由于试料的粘性，圆锥受到旋转力的转矩T的作用，其粘度与转矩的关系式：

$$\eta=\frac{3\theta T}{2\pi\omega R^3} \tag{7.23}$$

式中，θ是圆锥和平板之间的夹角。如角度θ十分小，$\theta \doteq \sin\theta \doteq \mathrm{tg}\theta \ll 1$。从平圆板旋转中心到$r$距离平板上一点的线速度为$r\cdot\omega$，这部分试料的厚度为$r\mathrm{tg}\theta(\doteq\theta)$，则该点的剪切速率$D(r)$应为：

$$D(r)=\frac{r\omega}{r\theta}=\frac{\omega}{\theta} \tag{7.24}$$

试料任何部分$D(r)$为一定，与r无关。这是这种粘度计的最大特点，它适合非牛顿流动的研究。这种粘度计的优点是样品用量少(<1g)，较易清洗，特别适用于高剪切的测量，如适用于高粘度材料流变性质的研究。这种方法不适于含固体物质的测量，因为这会增加样品的不均匀性。此外，这种方法对样品本身的弹性引起的误差比其他方法灵敏。

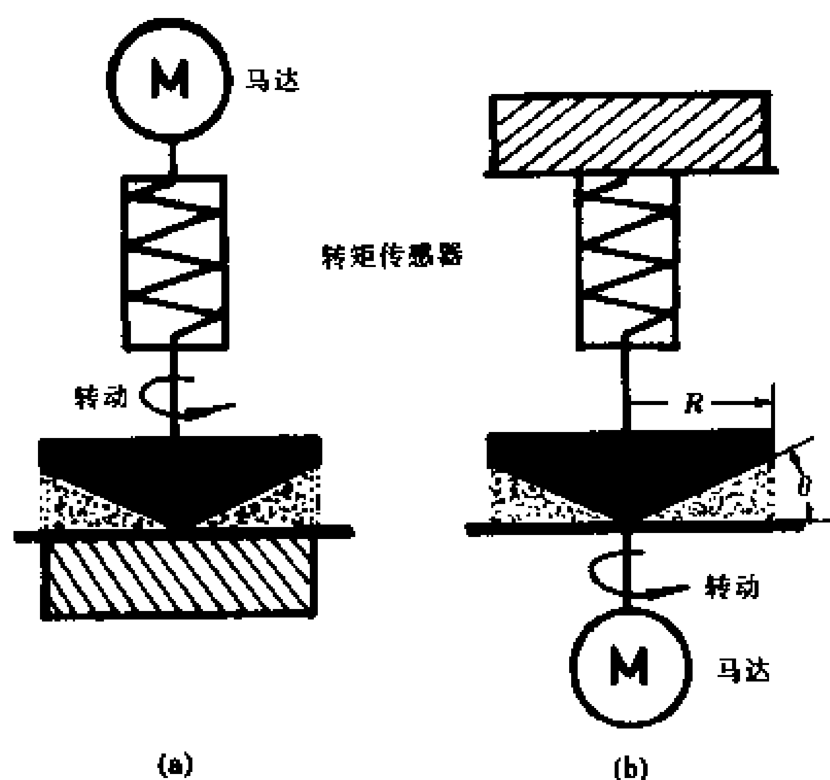


图 2－7－14 圆锥－平板型粘度计

四、毛细管粘度计

液体在毛细管中流动时，若使液体流动的力全都用以克服对流动的粘阻力。对于牛顿流体，Poiseuille公式描述了其粘度η与毛细管半径R、毛细管长度L的关系：

$$\eta=\frac{\pi p R^4 t}{8VL} \tag{7.25}$$

式中，p为毛细管两端压力差，V为在t时间内流出的液体体积。由式(7.25)可知，若能测定R、L、p、t和V就能直接计算出粘度值，这称为绝对法。目前均采用相对法，即将待测液体与已知粘度值的液体相比较，自流出时间之比可以求得其粘度值。

实际上促进液体流动的力除用于克服液体间的摩擦外，还同时使液体获得了动能，这部分能量消耗，必须予以校正，通常称为动能校正。考虑动能校正后式(7.25)变为:

$$\eta=\frac{\pi hgR^4\rho t}{8VL}-m\frac{\rho V}{8\pi Lt}$$

式中，m为粘度计仪器常数，接近于1；ρ为液体密度，h为毛细管液柱的平均高度，$p=\rho gh$。若令:

$$A=\frac{\pi hgR^4}{8VL} \qquad B=\frac{mV}{8\pi L}$$

可以看出，A和B与粘度计几何尺寸有关，它们是粘度计常数，式(7.25)可写成:

$$\eta=A\rho t-B\rho/t \tag{7.26}$$

通常，用两种粘度已知的液体进行校正而求得A和B值后，自液体样品的密度和流出时间即可求得其粘度值。t较大时，式中右方第二项(动能修正项)可忽略不计。

毛细管粘度计适于测定低－中粘度的牛顿流体的绝对粘度，其测定的粘度范围为0.001～10Pa·s。现时常用的毛细管粘度计是Ostwald式［图2－7－15(a)］和Ubbelohde式［图2－7－15(b)］。液体自A管装入，在B管中将液体吸至a线以上后，任其流下，测量液体自刻度线a流至b所用的时间t。利用式(7.26)计算粘度。

五、蠕变测定

蠕变测定采用图2－7－16所示同轴圆筒回转式粘度计测定，外筒不动，通过上面悬挂的圆筒的滑轮砝码装置得到一定的旋转偶力，由此测得内筒变位时间。时间t中整个蠕变柔量$J(t)$由下式给定:

$$J(t)=\frac{R_1\theta\pi(R_1+R_2)^2h_c}{2(R_1-R_2)mgD}=\kappa\frac{\theta}{m} \tag{7.27}$$

式中R_1是内筒半径，R_2是外筒半径，h_c是内筒的浸液高度，g是重力加速度，m是测定时内筒上部直径D的筒轴上卷缠着两条绳线各端所挂的质量，θ为时间t时位变角度。这一变位的时间变化由传感器测出，可自动记录。

乳液和膏霜因分散粒子的相互作用，在低剪切速率下，显示粘弹性。其蠕变柔量与时间的关系如图2－7－8所示。

六、其他类型粘度计

1. 锐孔粘度计

锐孔粘度计是利用液流通过已知口径的小孔所需要的时间来确定液体的粘度，如Redwood粘度计和Saybolt粘度计。其优点是价格便宜、操作简单，但只适用于牛顿流体，测得粘度与绝对粘度关系较少。一般用于生产过程的比较监测。

2. 落球式粘度计

落球式粘度计是利用测量已知质量和直径的小球下落一定距离所需的时间进行粘度测量。适用于透明的牛顿流体。其优点是价格便宜，操作方便。一般用于生产过程的比较监测。

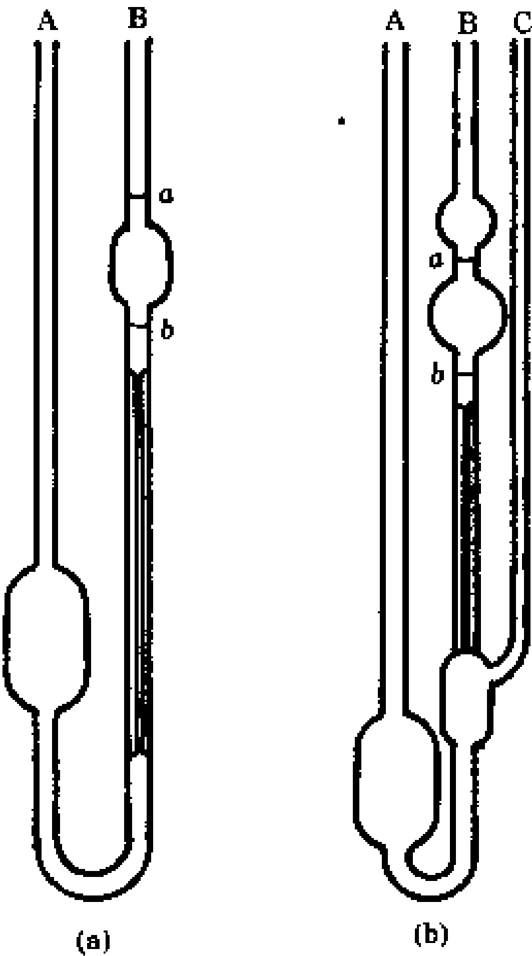


图 2-7-15 毛细管粘度计

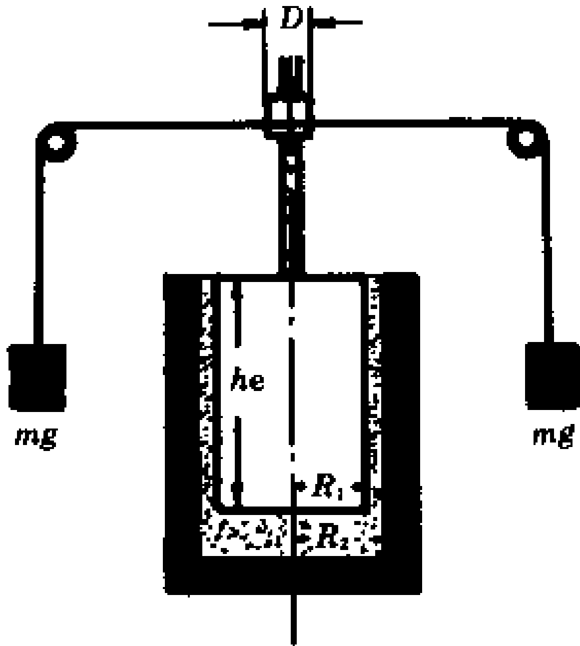


图 2-7-16 蠕变测定的同轴圆筒回转粘度计

第三节 各类化妆品流变性质

一、概 述

多数化妆品属半固体分散体系，即分散物质在分散介质中分散成胶态(如微乳液)、微粒(如乳液和膏霜)或粗粒状(如含粉乳液和膏霜，面膜等)。表2-7-2按照化妆品的结构成分和剂型列出其大略的流变性质。实际上，化妆品多数属于多相复杂的分散体系，其流变性质较复杂，影响其流变学性质的因素很多，其中包括分散相的体积分数(ϕ)、粘度(η_i)、液滴或颗粒直径(D)、粒度分布和化学结构；连续相的粘度(η_0)和化学性质；乳化剂的化学性质和浓度、在分散相和在连续相的溶解度、乳化剂形成界面层的性质、电的粘度效应；其他添加物，特别是水溶性聚合物的作用等。通常总是几个因素同时起作用的结果。

表 2-7-2 各类化妆品大略的流变性质

分　类	剂　型	产　品	流变学性质
油性制品	液体	发油、婴儿用油、防晒油、化妆用油、鬓发油、浴油	牛顿流体
	半固体～固体	润发脂、发蜡条、唇膏(口红)、膏状唇膏、无水油性膏霜、软膏基质	塑性体、油脂液晶的网状结构

续表

分　类	剂　型	产　　品	流变学性质
含粉末油性制品	液体	指甲油(粉末+有机溶剂)	触变性，流动和结构回复，易涂抹，防止沉淀
	半固体～固体	口红、胭脂、指甲膏、面油膏、眉笔、睫眉膏、彩色美容膏	塑性体、凝胶结构
水性制品	液体	化妆水、古龙水、花露水、空气清新剂、香水、润发水、摩丝和发胶基质	牛顿流体、牛顿流体→非牛顿流体
	半固体～固体	凝胶(啫喱)型膏霜和粘液、透明剥离型面膜、洗发香波	非牛顿流体、塑性体，流动→粘着→固化→剥离
含粉末水性制品	液体	化妆水粉、炉甘石洗剂	Bingham流体，静止下沉，振荡分散
	半固体～固体	面膜 牙膏	触变性凝胶，假塑性流动，塑性大
油性+水性制品(乳浊液)	液体	乳液、发乳、护发素、洗面奶、剃须泡沫基质	非牛顿流体，假塑性、塑性
	半固体～固体	各类膏霜	多为触变性，流变性质由假塑性至塑性
粉末制品	粉末	香扑粉、爽身粉、丘疹粉	Bingham流动、膨胀、粉体流动、摩擦和粘附
含粉末的油性+水性制品	液体	粉底液(湿粉)	塑性体、分散粒子的基本结构形成
	半固体～固体	粉底霜	

由于各类化妆品分散相的性质和体积分数变化很大，随着分散相体积分数和其他因素的影响，其流变性质也会相应地发生变化。

二、稀乳液的流变性质

为了便于讨论，避免混淆，先介绍几个常用名词，它们都是习惯用名称，其定义和含义列于表2-7-3。

表 2-7-3　　有关粘度的几个常用名词

名　　称	定　　义	含　　义	单　位
相对粘度 (relative viscosity)	$\eta_r=\eta/\eta_0$	溶液粘度η与溶剂或分散介质连续相粘度η_0之比	无因次的纯数值
增比粘度 (specific viscosity)	$\eta_{sp}=\frac{\eta-\eta_0}{\eta_0}=\eta_r-1$	溶液或悬浮液的粘度比溶剂或连续相粘度增加的百分数。代表溶质或分散相对粘度的贡献	无因次的纯数值
比浓粘度 (reduced viscosity)	η_{sp}/C	单位溶质或分散相的增比粘度	dm^3/kg
特性粘度 (intrinsic viscosity)	$[\eta]=\lim\limits_{C\to 0}\frac{\eta_{sp}}{C}$	单个溶质分子对粘度的贡献	Pa·s
塑性粘度 (plastic viscosity)	$\eta_{pl}=\frac{\tau-\tau_y}{D}$	Bingham塑性体的粘度，有屈服值τ_y	Pa·s

多年来，悬浮体流变学是人们认真研究的对象，但对影响稀乳液流变性质的因素的研究较少。结果，科学家们致力于把悬浮体流变学的理论应用到稀乳液。十分稀的乳液表现出牛顿流体的粘度特性，Einstein(1906年)根据流体力学，得出刚性的球形质点构成的稀分散体系的粘度公式也在一定范围内适用于稀乳液。

$$\eta=\eta_0(1+2.5\phi) \tag{7.28}$$

或者

$$\frac{\eta}{\eta_0}=\eta_r=1+2.5\phi \tag{7.29}$$

式中，ϕ 为分散相的体积分数。η_r 为相对粘度，η_r-1为增比粘度。式7.28应用于稀乳液时，应符合下列的假设条件：液滴被看作是远大于连续相分子(介质)的刚性圆球，完全为不可压缩的介质所润湿；液滴之间没有流体力学的相互作用(即没有湍流存在)，在油/水界面上不存在滑动。不混溶的液滴被引入连续相对，粘度增加是由于能量耗散引起的；在液滴附近，流型也会受到干扰。

十分稀的乳液(如 $\phi<0.02$)是满足上述的限制条件的，特别是，如果液滴大小不超过几微米，液滴被吸附的乳化分于的弹性或粘弹性膜包封时，式7.28适用。然而，当吸附的乳化剂膜为液态(如一些离子型乳化剂)，由于应力的正交和切向组分通过界面传送入液滴，式7.28必须经过修正才适用。这样使液滴内液体循环，因而减小了液滴周围连续相流形的变形。式7.28将变为：

$$\eta_r=1+2.5\left[\frac{\eta_i+(2/5)\eta_0}{\eta_i+\eta_0}\right]\phi \tag{7.30}$$

式中，η_i 是形成液滴液体的粘度。与 ϕ 值相同的刚性圆球的分散体系比较(式7.28)，其粘度变化表现为 $[\eta_i+(2/5)\eta_0]/(\eta_i+\eta_0)$项(<1)，当$\eta_0<<\eta_i$ 时，式(7.30)还原为式(7.28)，在其他情况下，式(7.30)计算出的η_r 较低。大量的O/W乳液的粘度研究结果证实式(7.30)的正确性。实验也证实了一些乳液中液滴内液体的循环。

稀乳液粘度公式(式7.30)，一般适用于 $\phi<0.1$的范围，这说明其粘度对连续相粘度增大不大于25%。属于这类体系的化妆品包括发油、婴儿用油、浴油、化妆水、古龙水、花露水和空气清新剂等。

三、浓乳液的流变性质[2,4]

在十分稀的乳液情况下，η_r—ϕ 呈线性关系。随着分散相浓度的增加，ϕ 的影响增大，其粘度变化特性由牛顿流体变为非牛顿流体。非牛顿流体开始时为假塑性体，然后在低剪切速率下变为塑性体，并表现出粘弹性，ϕ 到达最大值 ϕ_{max}。ϕ 对η_r 的影响常用 ϕ—η_r 关系图来描写(图2－7－17)。在未超过 ϕ 的临界值(ϕ_{max}，称为临界相体积分数)，乳液转相前，η_r 随 ϕ 增大呈近乎指数函数关系增大。图2－7－16没有清淅地表明牛顿流型向非牛顿流型转变的 ϕ 值。在较浓乳液情况下，η_r 值代表在较高剪切速率下极限的最低粘度。因而假定液滴是不形变的球体。

当 ϕ 超出式7.28的适用范围时，液滴周围的流形会改变，使液滴接近和相互重叠。这种流体动力学相互作用的结果使η_r 增加。如果液滴为分立的硬圆球，η_r—ϕ 的关系如下：

$$\eta_r = 1 + 2.5\phi + b\phi^2 + c\phi^3 + \cdots \qquad (7.31)$$

式中，b和c为常数。对O/W和W/O乳液，文献中采用0～10之间的数值，c是十分小数值。在式7.31，当乳液表现出非牛顿流体的性质时，η_r是高剪切速率下的极限粘度η_0的比值。

Simha和Kynch引人λ系数定义球型液滴的相互作用：

$$\lambda = \frac{1 - D/2f}{D/2f} \qquad (7.32)$$

式中，D为液滴直径，f为球型液滴的间距。在$D/2f$在0.5～1之间，式(7.32)适用。因而，流体力学相互作用与液滴大小和它们之间的间距有关。D对f也有影响，ϕ为定值时，随着D减小，f值增大。在考虑邻近液滴的流体力学相互作用时，相邻液滴间距不仅与ϕ有关、而且与D有关。在考虑ϕ对乳液粘度的影响时，需要考虑液滴大小变化引起的各种同步的效应。

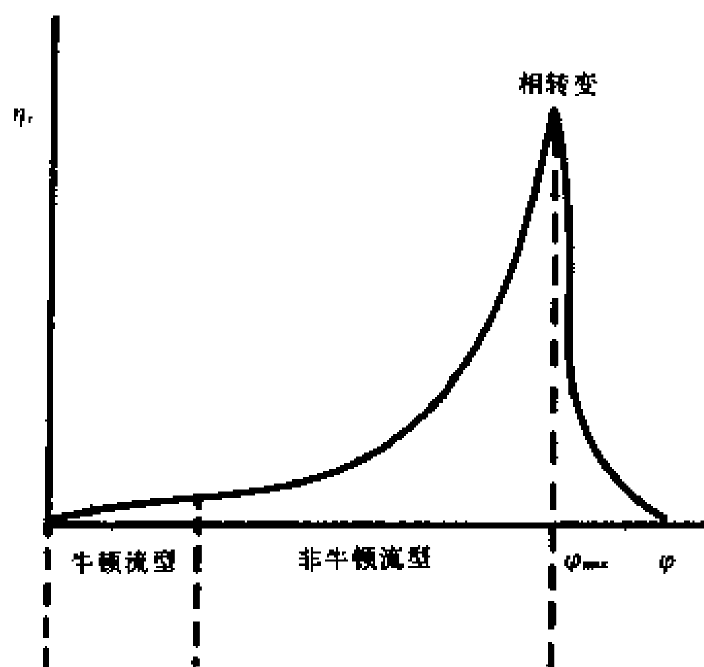


图 2-7-17　ϕ对η_r影响

在更浓的乳液($\phi/\phi_{max}\to 1$)时，粘度急剧变化。Goddard应用滑润理论计算粘性耗散的能量，假定各种堆积排列球型粒子之间连续相的薄膜是能耐形变和相邻界面相对运动，产生相似于流动力学的滑润作用，推导出η_r—ϕ关系式：

$$\eta_r = \frac{N\phi_{max}}{8} \frac{(\phi/\phi_{max})^{1/3}}{1-(\phi/\phi_{max})^{1/3}} \qquad (7.33)$$

式中，N为粒子周围直接相邻的粒子数(相似于结晶学中的配位数)。对粒子是简单立方排列时，$N=6$，$\phi_{max}=\pi/6$，系数$N\phi_{max}/8=\pi/8$；对于立方和六角密堆积排列$N=12$，$\phi_{max}=0.75$，$N\phi_{max}/8\approx 9/8$。

迄今为止，还没有一种完整的理论能普遍地解释浓乳液的流变性质。Saunders等人引入几何聚集因子(geometric crowding factor)k，研究液滴之间的流体力学相互作用。假设液滴完全没有絮凝，导出如下关系式：

$$\frac{\eta_\infty}{\eta_0} = \exp\left(\frac{2.5\phi}{1-k\phi}\right) \qquad (7.34)$$

式中，η_∞是十分高剪切速率时乳液的粘度；k为几何聚集因子，取决于液滴间流体力学相互作用，随液滴尺寸减小而增大，$1.35<k<1.91$。

实际上，乳液的液滴绝不是均匀大小的，液滴大小分布特征也对流变性质有影响。Eveson使用上述方法，将含有两种液滴大小的乳液看作为较大的液滴悬浮于小液滴分散于介质所构成的连续相中形成的分散体系。如果将这模型推广至有i种不同大小液滴分布的体系，可得下式：

$$\eta_r = \eta_{r(1)} \cdot \eta_{r(2)} \cdot \eta_{r(3)} \cdots \eta_{r(i)} \qquad (7.35)$$

式中，$\eta_{r(1)}, \eta_{r(2)}, \eta_{r(3)} \cdots \eta_{r(i)}$是各种大小液滴在与乳液具有相同的体积浓度时，它们单独分散于连续相的相对粘度。与式(7.34)结合，可推导出：

$$\eta_{r(\Sigma i)}=\exp(\frac{2.5\phi_1}{1-k_1\phi_1})\cdot\exp(\frac{2.5\phi_2}{1-k_2\phi_2})\cdot\exp(\frac{2.5\phi_3}{1-k_3\phi_3})\cdots\exp(\frac{2.5\phi_i}{1-k_i\ \phi_i})$$

$$=\Pi\exp(\frac{a\phi_i}{1-k_i\ \phi_i}) \tag{7.36}$$

由已知实验数据分析，液滴直径D与k可用下述经验公式代表：

$$k=1.079+\exp\ (\frac{0.01008}{D})+\exp\ (\frac{0.00290}{D^2}) \tag{7.37}$$

这样，如果液滴大小分布已知，可计算出$k_1, k_2, k_3, \cdots k_i$ 值。对于W/O乳液($\phi=0.5\sim0.6$)和O/W乳液($\phi\sim0.4$)，由式(7.36)和(7.37)计算值与实验数据具有较好的一致性。

在乳液中，液滴周围吸附的乳化剂层的水合作用也影响乳液的流变性质。在恒定ϕ值时，用萘磺酸钠稳定的O/W乳液的粘度($\phi=0.0531\sim0.328$，牛顿流体)随乳化剂浓度的增加而增大。这是由于吸附的磺酸盐分子电离产生的电粘度效应使粘度增加。对刚性质点而言，质点带电产生双电层，吸附水分子，使其有效体积变大，因而粘度变大。另一方面，在速梯场中扩散的双电层的分层电荷与质点分开，静电作用使流动阻力增加，故粘度变大。对于大分子电解质，还必须考虑电荷对其分子形态影响(即卷曲和伸张状态)，这种影响往往更为重要。一些大分子电解质溶液粘度具有明显的pH依赖性。电粘度效应也反映在一些溶液稀释时，由于双电层变厚，电粘度效应表现得更明显，例如含AES的香波体系，氯化钠在某一浓度时其粘度达到最大值，再继续添加氯化钠，对大分子电荷起屏蔽作用，并压缩双电层，使粘度又开始下降。

在O/W乳液中，油滴吸附的非离子乳化剂的乙氧基也与水分子结合，使液滴直径增大，结果使粘度增加。

浓乳液表现出反常流变性质，可能由于各种因素的作用下，液滴形变引起。

属于浓乳液的化妆品包括各类膏霜、乳液、发乳、护发素、洗面奶等，它们都是非牛顿流体，由假塑性至塑性体，一般具有触变性。其流变性质受上述因素影响，在配方设计时需要作综合的考虑。

四、固－液悬浮体流变性质[1]

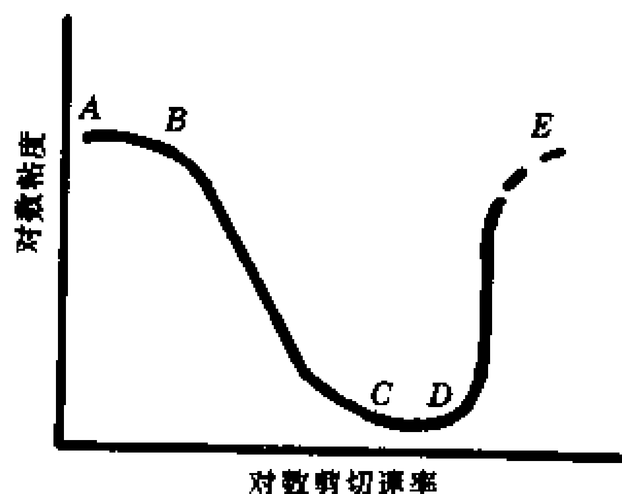


图 2-7-18　悬浮体流动曲线示意图

属于固－液悬浮体的化妆品包括面膜、指甲油、牙膏、口红、睫眉膏、粉底液和粉底霜等含微细粉末的制品。分散粒子的表面性质、颗粒大小和形状对分散体系的流变性质有极重要的影响。

(一) 固－液悬浮体特性

1. 悬浮体粘度曲线的一般形式

所有悬浮体粘度—剪切速率的一般曲线如图2－7－18所示。在低剪切速率有第一牛顿平台(*AB*)，接着是剪切变稀的幂律区(*BC*)，再至第二牛顿平台(*CD*)。给定适当的条件，在某一点上，通常是在第二牛顿平台区域，固体粒子悬浮体的粘度随剪切速

率的增加而增加，如上述讨论的胀流体的性能。在一定条件下，第一牛顿平台有时可能高至无法测定。在这种情况下，低剪切速率行为通常用表观屈服应力描述。

在讨论这类体系时，常使用体积分数(即相体积)ϕ来表示悬浮材料的相对量。其流变学性质在很大程度上依赖于粒子或粒子聚集体表面上流体动力学作用力。

2. 液体中悬浮粒子上的作用力

流动悬浮体中有三类力在不同程度上共存。宏观可测的流变学性质强烈地依赖于这些微观结构因素。

① 由粒子间相互作用产生的胶体源的力。与本篇第四章第六节讨论乳状液稳定性的因素相似。这种力包括：粒子间范德华吸引力、位阻作用或称熵排斥(斥力)、静电作用力(斥力或吸引力)。假若所有这些力的净结果是吸引，粒子倾向于絮凝;而总排斥则意味着粒子仍可分离(即分散或反絮凝)。各种力以不同的速率从粒子表面衰减，一道起作用的这些力的组合总结果估算是相当复杂的。

② 布朗运动(热)无规则运动力。这种永恒的无规运动影响粒子的空间排列;在粒子尺寸小于1μm时有很大的影响。这种力引起粒子不停地运动，粒子空间分布的任何表征都是一种时间平均。

③ 粒子与周围介质流体之间的局部速度差引起的粘性力。悬浮体粘度可度量这些相互作用。

3. 悬浮体的静止结构

当把粒子加入静止的液体时，若布朗运动占优势，通常假定达到一种热力学平衡态，对应为无规则无序状态。

当胶体力占优势时，粒子将形成结构，其形式取决于总的力是吸引还是排斥。当总的力为吸引时，粒子形成聚集体;而当为排斥时，它们形成伪晶格。

聚集体的粒子形状可在接近球形的絮凝体至珠链体的范围内变化，后者有时可看成是一种链状结构。色料分散体形成絮凝体，而硅石分散体可能形成珠链结构。

总的排斥导致形成伪晶格，例如，对于分散在极性连续相中带相同静电荷的粒子组成的体系，于是粒子彼此间取尽可能远的距离相处。假若那种粒子上的电荷非常大，粒子运动受到严重的阻碍，其结构可看成伪晶体，假定晶格间距可以与光波长相比，能发生干涉效应，悬浮体显示出光辉。

粒子表面吸附表面活性剂时，上述任何结构都可能变性。由静电荷形成的结构，也可以加入电解质使之变性。

假若基本粒子本身是各向异性的，则可能形成非常复杂的结构。例如膨润土的水悬浮体，基本粒子是平块状的，在其表面和侧边上带相反符号的电荷，于是形成"纸盒式间格"，与侧边连接表面的低板房屋相似，其他一些固体粒子可装入其中，起着悬浮剂的作用。一些无机悬浮或增稠剂的作用机理是这种伪晶格。这也是触变性成因之一。

4. 悬浮体的流动诱导结构

当这种类型的浓悬浮体以很慢的剪切速率流动时，要使总的流动发生，粒子必须彼此间绕流，或彼此间"反弹"，这就要有大的阻力，最终粘度较高。因为布朗运动较剪切运动占优势，粒子分布本质上仍然无扰动，保存了静止状态分布的无规性，粘度基本上保持恒定。

在高剪切速率下，施加的速度梯度引起粒子结构的取向，这种取向使粒子彼此之间较在很低剪切速率下更自由地穿过，所以粘度较低。在更高剪切速率下，结构呈现肉眼可见的取向，粒子分层，被连续相透明层分隔开，于是，粘度达到极小值。悬浮体是剪切变稀的。层状排列是不稳定的，在临界剪切应力以上，结构被破坏，结果产生无规则排列，使粘度增大，即剪切增稠的胀流现象。当剪切停止后，流动诱导结构会逐渐消失。

(二) 固－液悬浮体的粘度

1. 稀分散悬浮体

这类悬浮体的表现出牛顿流体的性质，其粘度与其体积分数的关系服从式(7.28)$\eta=\eta_0(1+2.5\phi)$。Batchelor考虑到粒子位置的效应和粒子间相互作用，从拉伸流动理论提出稀分散悬浮体的粘度公式:

$$\eta=\eta_0(1+2.5\phi+6.2\phi^2) \tag{7.38}$$

式中，各粘度必须理解为拉伸粘度。

2. 极大堆砌分数

粒子浓度对浓悬浮体粘度的影响最好由极大堆砌分数的关系来确定。随着粒子浓度的增加，悬浮体会发生“堵塞”，整个悬浮体内出现三维的连续接触，于是，流动成为不可能，即粘度趋于无穷大。发生此现象的粒子相体积称为极大堆砌分数ϕ_m，其取值取决于粒子的排列。对于单分散体系的球体，简单立方堆砌的ϕ_m为0.52，体心立方堆砌ϕ_m为0.86，面心立方/六角紧密堆砌ϕ_m为0.74。比值ϕ/ϕ_m是一种归一化的相对浓度。

3. 牛顿型浓悬浮体

从理论观点看来，分析浓悬浮体的情况远比稀悬浮体困难。Ball和Richmond(1980年)采用使相邻粒子影响平均化的技术，假定在浓悬浮体中全部粒子的效应是逐步加入粒子效应的总和，并考虑到球体之间由于其有限尺寸面产生的相关性，即当一个粒子加入较浓悬浮体时，它需要较其体积更多空间，导出球型粒子η—ϕ关系式。在一般情况下较多采用Krieger－Dougherty公式:

$$\eta=\eta_0(1-\phi_m)^{-[\eta]\phi m} \tag{7.39}$$

式中，$[\eta]$为特性粘度(定义见本章第四节)。ϕ_m值强烈依赖于粒子尺寸分布。随着多分散性增大(即尺寸分散)，ϕ_m增加。当保持同样的相体积，混合不同尺寸的粒子将使粘度下降;反之，要保持同样的粘度、混合可使相体积增大。在实际工作中，往往是多种不同粉末复配，粉末尺寸大小的配合对粘度的影响必须加以考虑。

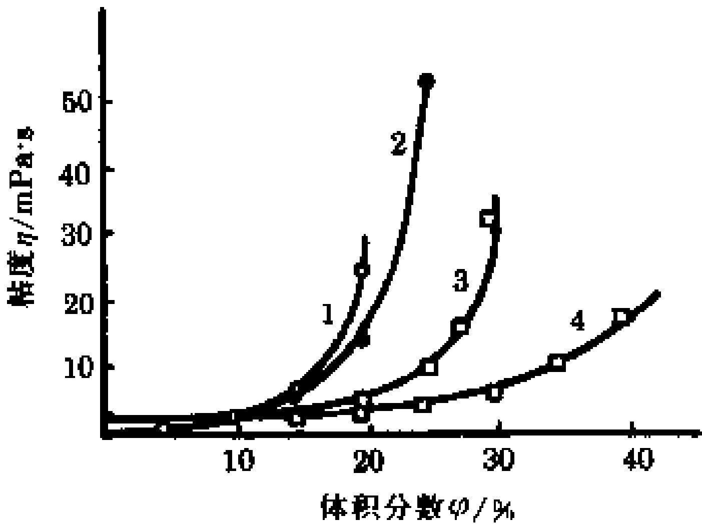


图 2－7－19　不同形状粒子水悬浮体在剪切速率为1300s⁻¹时粘度对浓度的依赖性

1—棒状　2—圆盘状

3—细粒状　4—圆球状

粒子的形状和不对称性对固－液悬浮体的粘度也有很大的影响，许多研究表明，就相同的相体积，对于球形粒子的任何偏离都意味着粘度增大。图2－7－19和图2－7－20说明了这一点。同样还可看出，棒状粒子比平板粒子对粘度增加的效应更大。对于不很浓的悬浮体更符合

这一结论。Barnes(1981年)证明，非常大的轴径比对特性粘度[η]的效应有简单的经验关系：

平板状　[η] = 3(轴径比)/10　(7.40)

棒　状　[η] = 7[(轴径比)$^{5/3}$]/100　(7.41)

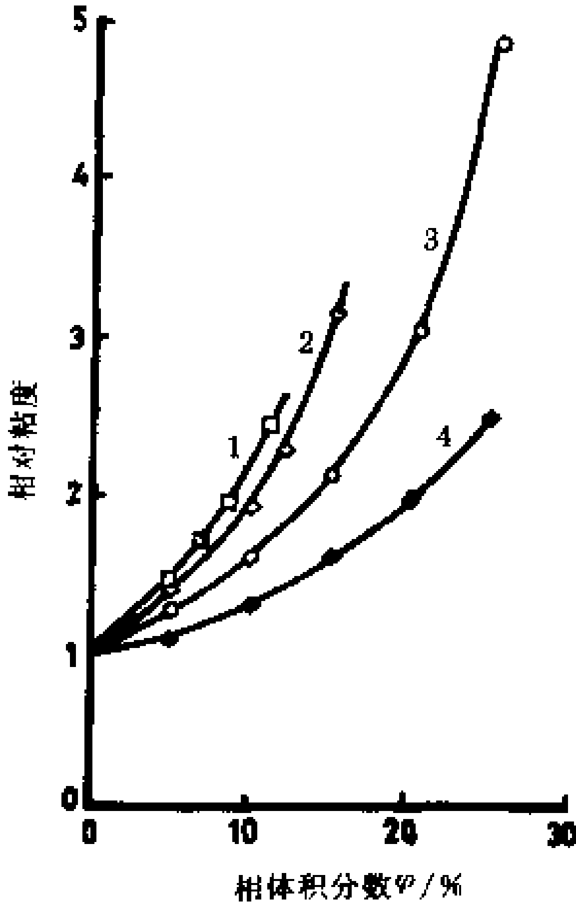


图 2-7-20　不同长径比(L/D)玻璃纤维悬浮体相对粘度依赖性

1—L/D=21　2—L/D=14　3—L/D=7　4—L/D=1圆球状

本节开始已讨论过浓悬浮液的流动曲线。对于所有非聚集固体粒子浓悬浮体都表现出剪切增稠。剪切增稠的具体情况和严重程度取决于相体积、粒子尺寸分布和连续相的粘度。剪切增稠的区域通常在两维分层带来的剪切变稀区域之后。层状排列是不稳定的，在临界剪切应力之上则破坏。结果产生的无规则排列使粘度增大。对于一定范围的粒子浓度，粘度—剪切速率关系如图2-7-21。

许多研究表明，当相体积分数约为0.5时，转变为剪切增稠的临界剪切速率变化甚微。当相体积远高于此值时，临界剪切速率下降(图2-7-22)。

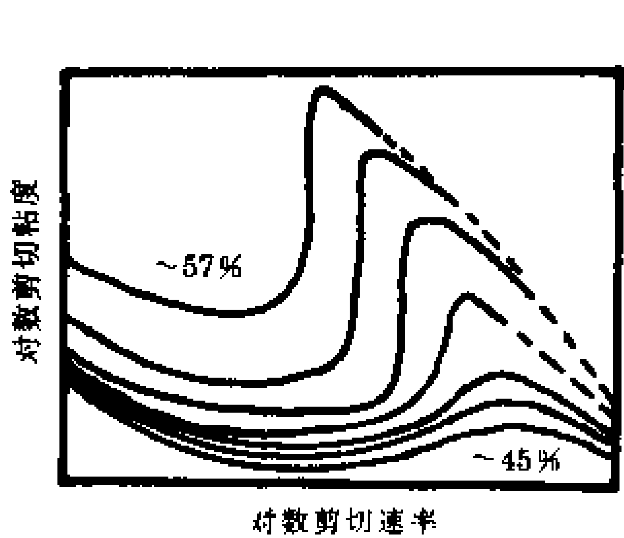


图 2-7-21　剪切增稠体系粘度对剪切速度的示意图(相体积作为参数)

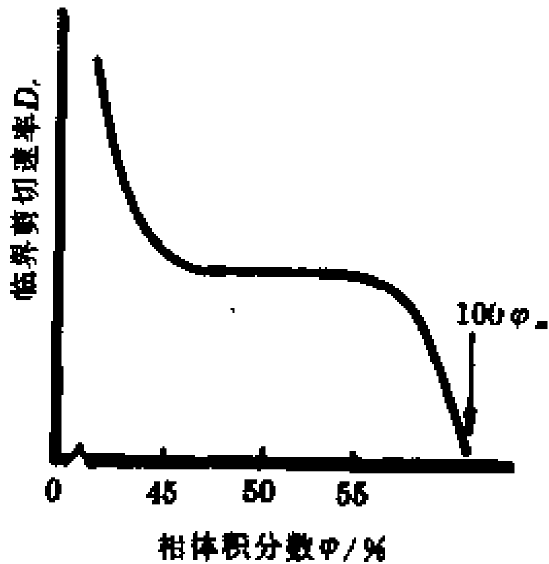


图 2-7-22　剪切增稠起始点临界剪切速率D_c对分散相的相体积ϕ的依赖性示意图

对于相体积分数约为0.50的任何情况，已发现粒子尺寸对临界剪切速率值的影响相

当大。事实上，它与粒子尺寸平方倒数近似成正比。连续相的粘度同样也非常重要，这一粘度的增大将降低临界剪切速率。此外，随着粒子尺寸分布变宽，剪切增稠的严重程度通常减轻。

(三) 影响固－液悬浮体流变性的其他因素

对悬浮体流变性质有影响的其他因素包括包悬浮粒子的电荷性质、粘弹性、粒子的可形变性、连续相中高聚物的存在和粒子表面性质及表理处理。

粒子与高分子相互作用的方式有多种。中性相互作用时，高分子的作用只是连续相增稠剂，而粒子是惰性填料，唯一的总作用是粘度增大，各种牙膏稠增属于这类机理。对于一些特殊高分子(例如嵌段共聚物)，高分子一部分吸附在粒子上，同时，另一部分穿进液体相，这样有防止任何可能发生絮凝的作用，有助于粒子的悬浮；相邻粒子上相互作用的高分子链发生重叠，并引起熵排斥，构成位阻稳定作用。此外，某些高分子与粒子结合，发生桥架絮凝(如丙烯酰胺类高分子絮凝剂)和减液絮凝现象(见第一篇第四章水溶性聚合物部分)。

粉末的表面处理技术近年发展得很快。对含粉类化妆品、涂料和其他日用品工业影响很大。膨润土经氢氧化钠或氯化钠溶液处理，粘土中所含的钙、镁离子被钠离子置换，从而可得对水膨胀性高的粘土，用它制成的凝胶塑性增大，而被应用于化妆品膏霜及面膜等制品。膨润土一经长链烷基季铵盐类处理，由于该粒子表面形成长链铵盐的吸附层，粒子可与甲苯之类有机溶剂混合而成触变性凝胶体。这种名为有机膨润土(bentone)可用于指甲油以防止颜料粒子沉淀和改善涂布性能。硅油和植物蜡类的表面处理粉体也应用很广，对改善悬浮体的流变性和稳定性都有很大的作用。

五、有结构连续相乳液的粘弹性

有结构连续相的乳液，包括连续相具有微晶、液晶和凝胶网格结构的半固体状的乳化体系，还包括各种O/W和W/O型膏霜(如冷霜、按摩霜、雪花膏和清洁霜等)，以及凝胶型(即啫喱型)的制品。尽管它们的组成变化很大，但或多或少的都表现出具有结构连续相。

利用脂肪醇和乳化剂可制得具有粘弹性的O/W乳液，例如异丙醇或液体石蜡/水乳液，水相含有十二烷基硫酸酯钠盐、月桂酸钠、聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯，油相中含有油醇月桂醇、十六醇或十六－十八醇。两液加热至脂肪醇熔点以上，混合和乳化。当乳液冷却时，脂肪醇由油相扩散至水相，在乳化剂胶胞内被加溶。当温度下降至脂肪醇熔点以下时，它不再向水相扩散，而沉淀出来，这样导致含有俘获水滴的粘弹凝胶网格的形成。

这些乳液的蠕变柔量—时间的关系可用式(7.14)相似的公式表达，$i=3$时，$J(t)$值为：

$$J(t)=J_0+J_1\left[1-\exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)\right]+J_2\left[1-\exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)\right]+J_3\left[1-\exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right)\right]+\frac{t}{\eta_N} \qquad (7.42)$$

在C_{10}～C_{18}脂肪醇同系物中，脂肪醇的化学性质明显地影响新鲜制备的乳液和贮存后的乳液的流变性质。

在低频率测定时，随着烷基链长的增长，动力流变参数G'和η'增大。当频率增加时G'增大，而η'降低几个数量级。

O/W型膏霜的配方设计中，如添加质量分数约为0.5%～2%鲸蜡醇，则可增加粘稠

性，放置时的稳定性也可得到提高，这是已知的经验。60年代以后，开始使用油脂还原而得的十六醇代替鲸蜡醇，但时有膏霜和乳液稳定性差或粘度降低等麻烦出现。这促使人们对O/W膏霜中十六醇的稳定作用机理作进一步探讨。Barry[5]研究了由液体石蜡、十二烷基硫酸钠水溶液组成的O/W型乳浊液，加了质量分数为4.5%的十六醇和十八醇的混合醇。测定调制2周后试样在剪切速率7.05s^{-1}时最大表观粘度与十六醇含量的关系，结果如图2－7－23所示。在十六醇和全脂肪醇(即十六醇和十八醇混合物)质量比值如超过0.07，则粘度上升。福岛等[6]发现，O/W型膏霜在放置一个月后，试样的稳流粘度和屈服值与十六醇和十八醇的混合比有关(图2－7－24)，在混合比0.3～0.7范围内，粘度值和屈服值均较高。图2－7－25表示混合脂肪醇－表面活性剂－水组成的乳浊液，在改变十六醇和十八醇混合比例时熔点和相转变温度的变化。利用X射线衍射鉴定了液相、α相(六方晶系)、β或γ相(单斜晶系)。证实含高级脂肪醇稳定的膏霜稠度与层状液晶存在有关，脂肪醇形成的液晶存在于分散介质相(水)中，网络结构的出现使粘稠度增高。从图2－7－24和图2－7－25可看出，只添加十六醇或十八醇，在常温下析出β或γ型醇结晶，粘度较低；十六醇的混合比在0.3～0.7范围的膏霜，在常温下进行保存，脂肪醇形成α相，粘度较高，较稳定。从抹香鲸提取的天然十六醇(鲸蜡醇)，由于主要是由质量分数为60%～70%十六醇和质量分数为20%～30%十八醇组成的混合物，所以，有助于O/W膏霜稳定作用。

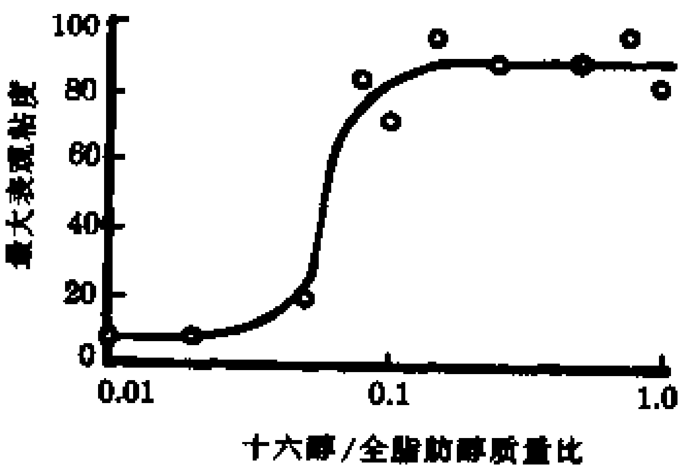


图 2－7－23　脂肪醇混合比与最大表观粘度(剪切速率7.05s^{-1}，25℃)

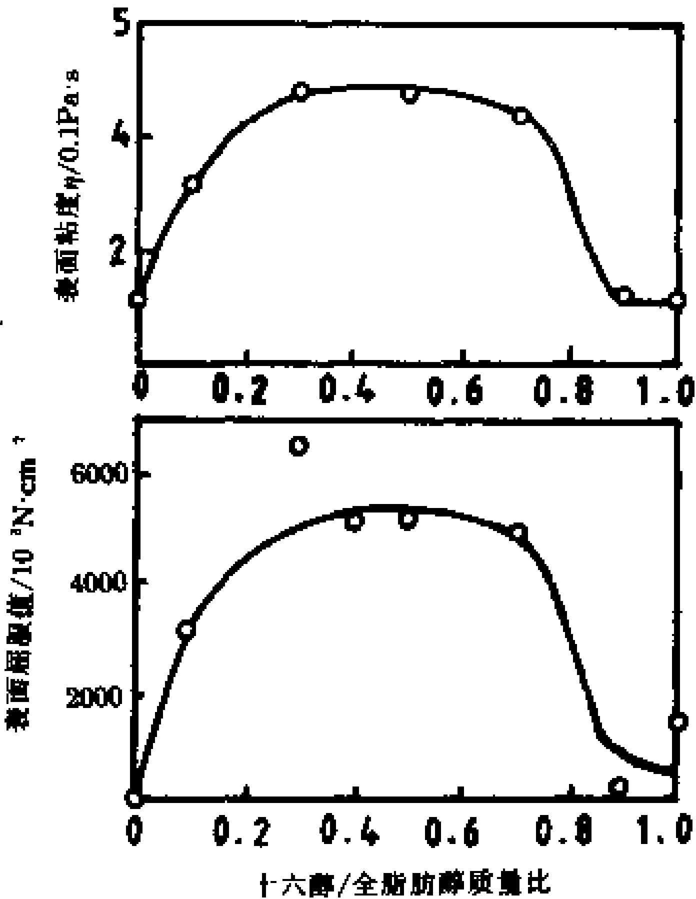


图 2－7－24　脂肪醇混合比与乳浊液粘度及屈服值的关系(熟化1个月，25℃)

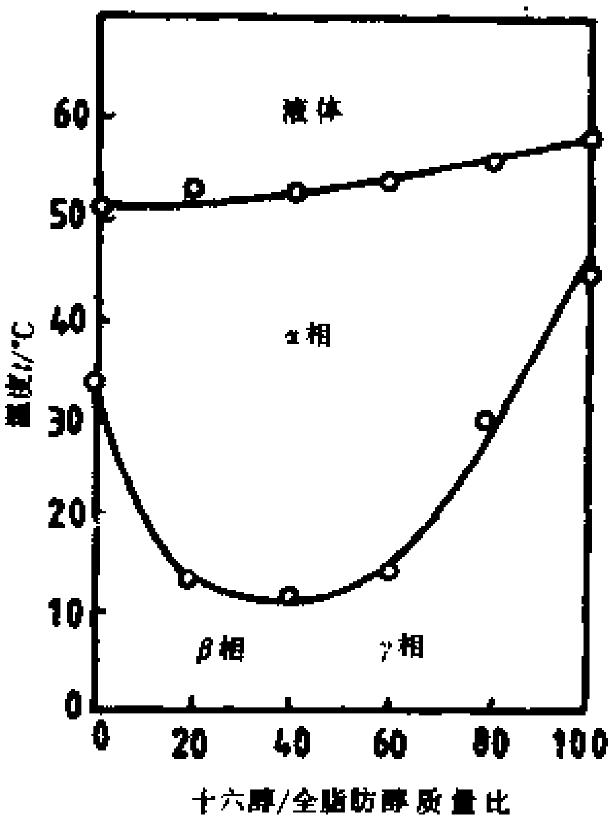


图 2－7－25　乳浊液中脂肪醇混合比对熔点和相转变温度的影响

含有微晶蜡和聚氧乙烯醚的W/O乳状液也表现出粘弹性，其蠕变柔量—时间的关系如下：

$$J(t)=J_0+J_1\left[1-\exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)\right]+\frac{t}{\eta_N} \tag{7.43}$$

由式(7.43)可看出，与该体系的延迟弹性柔量相关的参数较含脂肪醇的O/W乳液少。随着水含量增加［由O增至质量分数为47.6%］，微晶蜡含量不变时，G_0、G'，η'和η_N下降，对G_0的影响最突出，因而，水滴减弱其内部的结构。当水含量保持在质量分数为47.6%，微晶蜡的含量由质量分数为20%增至40%(油相)，G_0、G_1，η_1和η_N值增加，对G_1和η_1影响最大。

由预热的油脂和水混合制得W/O乳状液与上述含脂肪醇的O/W乳状液相似，当搅拌停止时，水滴开始絮凝．并形成小絮凝体。然而，随着乳状液冷却，原先溶有微晶蜡的连续相的粘度不断地增加，最终进一步絮凝，絮凝体增大。被冷却的W/O乳状液最终结构与含脂肪醇O/W乳液相似，小簇液滴分散于互连的微晶蜡固体网格内。在W/O乳状液中，其粘弹性起因于互连的蜡网格，小水液滴簇是通过它对网格致密程度的效应发挥其影响。频率和动力粘弹参数的关系受水的含量影响较大，而受微晶蜡－油比例改变的影响较小。W/O乳状液微结构测定表明，随着水含量增加，大的各向异性的微晶蜡粒子数减少，而较小的水各向同性的液滴数增加。

脂肪酸和脂肪酸皂(如雪花膏)组成的体系也有类似的情况。这些流变现象都是工艺过程中必须考虑的问题。

六、微乳液的流变性质

微乳液中液滴的尺寸远比一般乳状液小，约为100Å或更小。微乳液呈透明或半透明状。微乳液主要包括一些由表面活性剂加溶的体系，如香精、油溶性活性物和药品加溶、溶剂/水体系等。

对于微乳液的η_r—ϕ的关系，Cooke等人提出下关系式：

$$\eta_r=(1-1.135\phi)^{-2.5} \tag{7.44}$$

式中，η_r为相对粘度，ϕ为体积分数。式(7.44)是假定微乳液中液滴大小是均匀的。在ϕ约超过0.35时，与实验结果偏离较大。

Matsumoto等[7]对含有高浓度吐温－20和司盘－20，$\phi=0.03\sim0.406$，苯在水中微乳液的研究结果表明，在较高ϕ值时，表现为剪切变稀。由于乳化剂浓度较高，它们使某一体积分数ϕ_0的苯加溶于水相。结果分散相体积ϕ减至$\phi-\phi_0$。ϕ_0值可由浊度数据测得，范围在0.01～0.02，随着乳化剂浓度增加，ϕ_0值增大，其η_r—ϕ关系式：

$$\eta_r=\exp\left(\frac{a(\phi-\phi_0)}{1-k(\phi-\phi_0)}\right) \tag{7.45}$$

式中，$\eta_r=\eta/\eta_0$，η_0为含有被加溶苯的水相的粘度。常数a与乳液配方有关，范围为1.66～2.08，比硬球型粒子模型的理论值2.5要低(见式7.34)。

七、多重乳液的流变性质

多重乳液的制备可分两个阶段，首先形成W/O乳液，然后与含有亲水性乳化剂水相

混合，即可制得W/O/W多层乳液。当制备W/O乳液使用的乳化剂是司盘－80时，亲水性乳化剂是其聚氧乙烯的衍生物。这类流体为牛顿流体，其粘度数据符合改进的Mooney公式：

$$\ln \eta_r = \frac{a(\phi_{wi}+\phi_{oil})}{1-\lambda_c(\phi_{wi}+\phi_{oil})} \tag{7.46}$$

式中，λ_c是集聚因子(crowding factor)，ϕ_{wi}为内相水的体积分数(0.165)，ϕ_{oil}为油的体积分数(0.093)。在外水相中分散相的总体积分数ϕ可考虑为$\phi_{wi}+\phi_{oil}$。当质量分数为1%酪蛋白酸钠加于外水相、pH＝7.30～8.90时，体系保持牛顿流体的性质。

将式(7.46)重排，可得下式：

$$\frac{\phi_{wi}+\phi_{oil}}{\log\eta_r} = \frac{2.303}{a} - \frac{2.303\lambda_c}{a}(\phi_{wi}+\phi_{oil}) \tag{7.47}$$

将式(7.47)左边对$\phi_{wi}+\phi_{oil}$作图，可测定λ_c。

在酪蛋白酸钠不存在时，$a=3.21$。当质量分数为1%酪蛋白酸钠加入时，随着pH由7.30增至8.93，a值由2.28增至2.66。

在低剪切应力[$(2\sim20)\times10^{-5}$N/cm^2]时，W/O/W乳液表现出粘弹性。体系的流变性质与油层厚度和外相添加物的浓度有关。

八、絮凝乳液的流变性质和乳液贮存过程中流变性质的变化

乳液在制备之后，液滴会絮凝，在贮存过程絮凝物的尺寸大小会增大。这些絮凝物会从连续相将液体固定在液滴之间的空隙内，这样的情况下，如果在低剪切速率下，即絮凝物结构未受到较大破坏的条件，测量其粘度，就会发现乳液表现出反常的高粘度。当剪切速率增加，絮凝物尺寸大小逐渐减小，被固定在液滴间空隙的连续相恢复原来自由状态，粘度变稀。如果乳液首先被强烈搅拌或高剪切速率作用，然后在低剪切速率下测定其粘度，才可能证实絮凝作用对粘度的影响。

图2－7－26表明上述的具体过程(ϕ＝0.47的W/O乳液)。样品在乳液制备后，存放不同的时间，然后在215.46s^{-1}的剪切速率下剪切5min(在同轴圆筒回转粘度计内)，再很快将剪切速率降至1.33s^{-1}，测定其粘度变化。与样品存放时间(或称熟化)无关，在215.46s^{-1}剪切速率剪切后5min，所有样品有相同的η_∞/η_0值。在剪切速率1.33s^{-1}下，测定样品的η/η_0值，结果表明，约在20s内，样品η/η_0值不断增加，最后达到恒定的最大值。这阶段代表絮凝再发生和出现絮凝物。最大η/η_0值与样品制备后存放时间有关，并随着存放时间增加而下降，这是由于在贮存过程中，液滴絮凝，平均液滴尺寸增大的缘故。

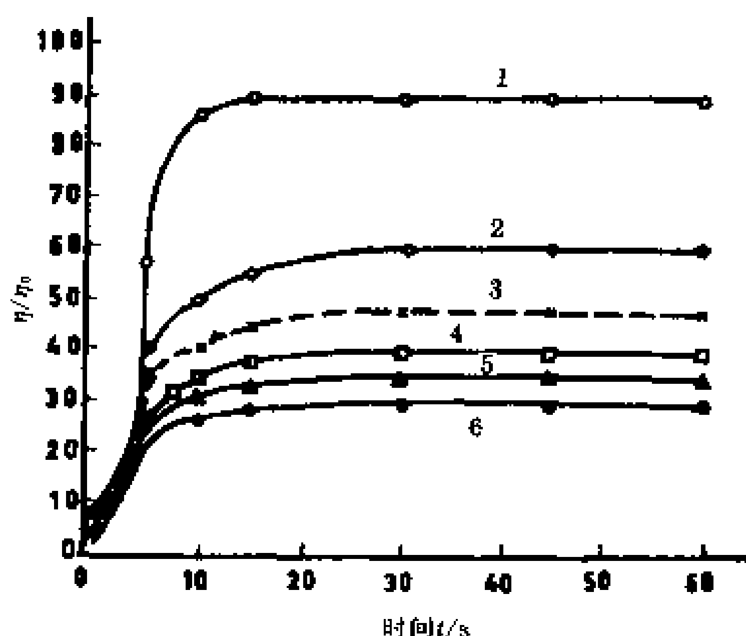


图 2－7－26 不同熟化时间的乳液在215.4s^{-1}剪切速率剪切5min后，再在1.33s^{-1}剪切速率下η_r的恢复过程

1—新制备乳液 2—熟化4h 3—熟化48h 4—熟化68h 5—熟化189h 6—熟化450h

当相同的乳液，在较低的剪切速率下剪切5min，再在$1.33s^{-1}$剪切速率下测定粘度，其絮凝恢复的过程较短，η_r 恢复也可能很快，这取决于剪切速率。乳化制品的粘度与其加工过程(如匀质速率和时间)的历史和熟化时间有关。特别是含水溶性聚合物的体系，这个现象更为突出。

相对分子质量不太高的乳化剂构成的稳定的乳液，范德华吸引力是主要使液滴絮凝的结合力。在接近静态时表现出粘弹性。在低剪切应力作用下蠕变柔量［$J(t)$］和时间t的关系如图2－7－8所示。由于絮凝作用，液滴液平均直径D_m增大对乳液的粘弹参数有较大的影响，图2－7－23和图2－7－24分别表示出D_m变化对计算W/O乳液和O/W乳液蠕变参数的影响。由图2－7－27和图2－7－28可看出，对于含有较小平均液滴大小的乳液，D_m的较小变化会引至粘弹参数数量级的变化。

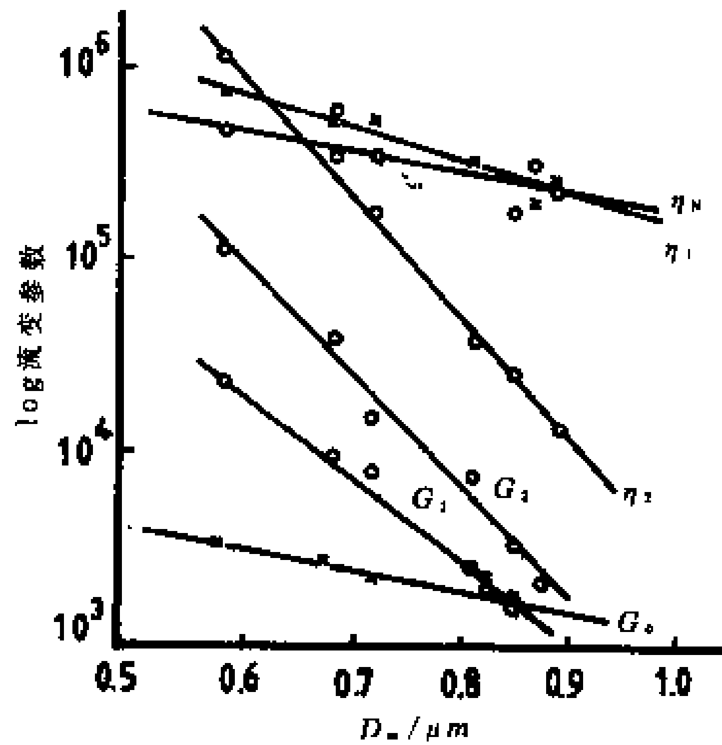


图 2－7－27　平均液滴大小对W/O乳液计算的粘弹参数的影响

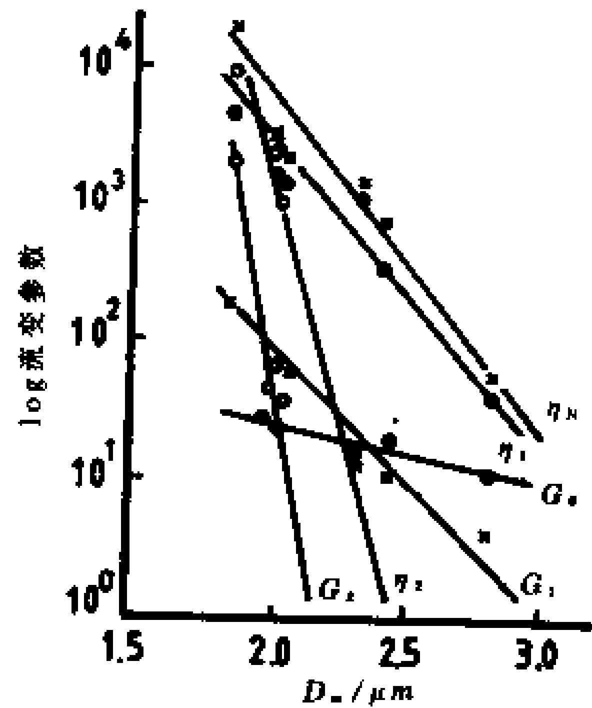


图 2－7－28　平均液滴大小对O/W乳液计算的粘弹参数的影响

在高剪切速率下，对中至高分散相浓度的W/O乳液和O/W乳液的粘度测量结果表明，在贮存过程中，粘度明显地下降。这与平均液滴大小尺寸增大有关。液滴絮结的动力学可用下式描述:

$$N_t = N_0 \exp(-ct) \tag{7.48}$$

式中，N_0和N_t 分别为在开始和t时间每毫升乳液的液滴数浓度，c为液滴聚结的速度，假设聚结速度与N_0无关。如换成液滴大小表示，式7.48变为下式:

$$\ln D_t = \ln D_0 + \frac{ct}{3} \tag{7.49}$$

式中，D_0和D_t 分别为开始和时间t时平均液滴直径。它决定絮结过程的快或慢，按照在贮存过程中D_m的变化速度可决定c值。絮结速度愈慢、测量所需的时间愈短。一般1～2周足够。当c值确定后，即可预测贮存过程D_t 值，然后利用式(7.34)和式(7.37)预测η_∞的变化。对于上述的O/W和W/O乳液，大多数情况下，实验和计算η_∞值是一致的。对于最浓的O/W乳液，由于表现出多重乳液的性质，使实验结果和计算η_∞有偏离。

在剪切速率0.133～$10.77s^{-1}$时，对于W/O乳液(ϕ＝0.47)，实验结果和计算粘度值相

符。这类乳液絮凝很快，当在每一剪切速率测量时，随着平均液滴直径的增大，其粘度随时间呈曲线下降，絮凝性质有所改变。这只是因为液滴絮凝十分快，才可能在低剪切速率下研究D_m对粘度的影响，并利用所得的数据预示在贮存过程中粘度的变化。

用油酸钠($\phi=0.532$)和磺基琥珀酸二辛酯钠盐(Aeroso/ OT, $\phi=0.679$)稳定的O/W乳液，由于液滴之间静电排斥作用，絮凝不快。结果，在低剪切速率下观察粘度的变化与W/O乳液模式不同。开始粘度上升，过几天到达最大值，并保持数天，然后粘度明显地下降至某一值后，以后只是慢慢地下降。其实验结果与由不同D_m值新制备的乳液测定粘度计算的数值不一致。这些乳液微观图象的研究发现，在絮凝以后，液滴不是球型，它们的表面被压扁，扁面相对。其外观相似于多面体的泡沫。这样使得在絮凝物中液滴的体积分数可能超过74%。

蠕变柔量—时间关系实验表明，在十分低的剪切应力下，W/O和O/W乳液都表现出粘弹性，式(7.14)代表$J(t)$—t关系，在贮存过程中，每个参数的值均下降。对于O/W乳液，当D_m值达到某一定值时，参数J_2和η_2最终消失。与上述粘度变化相似，在贮存开始头几天，所有参数数值均上升，然后下降。

W/O/W多重乳液的粘度也随贮存时间而下降，例如，外水相含质量分数为0.5%葡萄糖的多重乳液，在14天内η_r由~58减至~4。

第四节　化妆品的感官评价与流变学性质的关系

化妆品的感官评价是决定它受消费者喜爱程度的重要因素。尽管这样的评价也受潮流的影响，但存在着一些基本感官特性。如何确定一些可测定的物理量和一般消费者感官反应之间的相关性是化妆品评价的重要问题。其中较重要的是感官评价与流变学性质的关系。感官评价包括取样、使用和用后感觉几个阶段。流变学的性质包括粘度、屈服值、流变曲线类型、(η—τ、η—D、τ—D和η—t关系)、弹性(法向应力测量)和动态粘弹谱[$J(t)$、G^*、G'、G'']等。其方法是在与使用过程相近的剪切速率条件下，测定有关的流变学的性质，通过感官分析评价和测定得出的流变学参数的比较，确定感官判断鉴别阈值(discrimination threshold)和分级，最后确立其相关性。有关这方面的评论，文献报道较少。表2－7－4表示与化妆品使用过程有关的剪切速率的理论值。

Schwartz[8]提出护肤品感官评价模式，把评价分为取样、涂抹和用后感觉评价三个阶段：

(一) 取样

即将产品从容器内取出，包括从瓶中倒出或挤出，用食指将产品从瓶中挑出。

在这个阶段中，需要评价的感官特性为稠度(consistency)，它是产品感官结构的描述，产品抵抗永久形变的性质和产品从容器中取出难易程度的量变。分为低稠度、中等稠度和高稠度三级。文献上也有使用粘稠性(thickness)这样的感官性质，它是产品致密程度的量度，以拇指和食指间将产品挤出所需的力来评估，也分为低—中—高三级。

稠度与产品的粘度、硬度(hardness)、粘结性(cohesiveness)、粘弹性(viscoelasticity)、粘着性(adhesiveness)和屈服值有关，例如，屈服值较高的膏霜，其表观稠度

也较大，触变性适中，从软管和塑料瓶挤出时，会产生剪切变稀，可挤压性(squeezability)较好。这对产品灌装有利，处理也方便。

表 2-7-4　　化妆品使用过程有关的剪切速率的理论值[9]

过　程	计算有关假定条件	剪切速率计算值/s^{-1}
注入瓶中		53
从瓶中取出	层厚2cm，速度2cm/s	1
挤出	液体膏霜从塑料瓶流出：流速1cm^3/s，出口直径0.5cm	10
	从金属管挤出：流速1cm^3/s，出口直径0.5cm	100
	从塑料管挤出：流速0.1cm^3/s，出口直径0.1cm	10^3
涂抹	延伸速度24cm/s，层厚0.2cm	120
	延伸速度10cm/s，层厚0.1cm(初始阶段)	100
	延伸速度10cm/s，层厚0.01cm(中间阶段)	10^3
	延伸速度10cm/s，层厚0.001cm(最后阶段)	10^4
气雾剂喷出	阀门	10^3～10^5
	容器壁	1～10

(二) 涂抹

根据产品性质和功能，用手指尖把产品分散在皮肤上，以每秒2圈的速度，轻轻地作圆周运动，再摩擦皮肤一段时间，然后评价其效果。主要包括分散性(spreadability)和吸收性(absorbency)。

可分散性：产品容易从涂抹处分散至面部的其余部分，可根据涂抹时感知的阻力来评估，可分级如下："滑润"(slips)表示十分容易分散；"滑"(glids)较易分散；"摩擦"难于分散。可分散性与流体的流型，τ—D曲线和η—D曲线的斜率有关。剪切变稀程度较大的制品，可分散性较好。可分散性与制品粘度、粘结性、粘弹性、胶粘性(gumminess)和粘着性有关。

吸收性：产品被皮肤吸收的速度，它是根据皮肤感觉变化、产品在皮肤上残留量(触感到的和可见的)和皮肤表面的变化来进行评估，分为快、中、慢三级。吸收性主要与油分的结构(相对分子质量大小、支链和特定的亲合基团等)和组分(如水/油比例、增渗剂存在)有关。一般粘度较低的油分易于吸收。

(三) 用后感觉评价

产品涂抹于皮肤后，利用指尖评估皮肤表面动的触感变化和皮肤外表观察。用后感觉评价包括在皮肤上产品残留物的类型和密集度、皮肤感觉的描述。

产品残留物类型：膜(油性或油腻)、覆盖层(蜡状或干的)、片状或粉末粒子。对产品残留物量应作评估，分级为小、中等、多。

皮肤感觉的描述包括干(崩紧、拉紧、收紧)、润湿(柔软、柔顺)、油性(油腻)。其他过敏作用也应注意。

用后感觉主要与产品油分性质和组成、含粉末的颗粒度等有关。

Holland[10] 利用圆锥－平板型粘度针，测定润肤乳液的流变性。他认为从流变曲线(τ—D和η—D关系)可推断乳液的可分散性和触变性，屈服值与可挤压性相关。

Rouds[11]评论了浴用凝胶的流变性质和消费者感官评价的关系。提出利用动态粘弹谱研究浴用凝胶的弹性和流变性。动态流变性质测量，如图2－7－11将正弦波式的应变加于液体，测定和计算所加应变与应变响应之间的位相角δ和响应的振幅。位相角δ直接与所测试的流体的粘弹性有关。

有两种理想的情况，如果一种理想的弹性液体受到正弦波式的应变，产生正弦波式的剪切应力与应变同位相，即$\delta=0$。相反，纯粘性液体，其$\delta=90°$，粘弹性液体$0<\delta<90°$。

由式(7.15)$G^*=G'+iG''$和式(7.17)$G''/G'=\mathrm{tg}\delta$，可分析凝胶动态粘弹谱。贮能剪切模量G'直接与液体流变学的弹性分量有关，损耗剪切模量G''代表其粘性分量。图2－7－29(a)表示出具有牛顿流体特性的浴用凝胶的G'和G''与应变关系图线。图2－7－29(b)为另一种非牛顿流体的相应的图线。从图2－7－29(a)，凝胶I的G''远大于G'，它是一种粘性牛顿流体，其G''/G'值>1，意味着这种凝胶是粘性没有结构的体系。相反，凝胶D的G'比G''大，它是一种具有弹性的非牛顿流体，其G''/G'值<1，意味着这种凝胶是弹性具有结构的体系。流变曲线测量与上述结果一致。综上所述，通过动态粘弹谱的测量，可区别不同外观和物理形态不同的产品。高弹性结构的凝胶能保持形状和稠厚的外观，能使分散体系稳定，但弹性高的体系较粘稠，在制备加工过程和充装较困难。需要制备消费者喜爱的产品控制其粘弹性也是很重要的，动态粘弹谱有助于设计感官良好的产品。

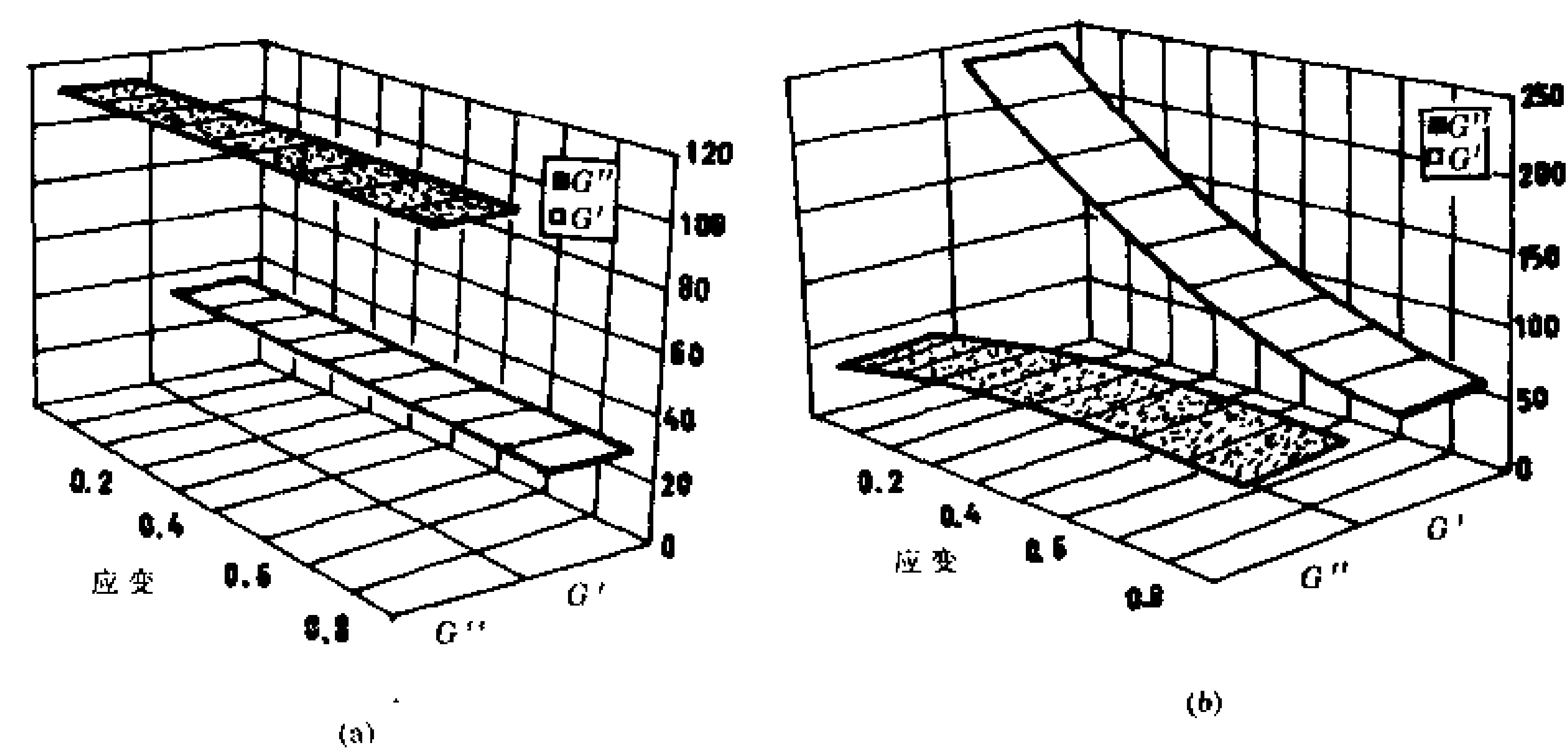


图 2－7－29　两种浴用凝胶G'和G''—应变关系图

(a)—牛顿型粘性没有结构的浴用凝胶I

(b)—非牛顿型具有弹性和结构的浴用凝胶D

参考文献

〔1〕 Barne, H.A. et al., An Introduction to Rheology, Amsterdam, Elsevier Science (1989)

〔2〕 Sherman, P., Rheological Properties of Emulsions, in Encyclopedia of Emulsion Technology, Vol.2, Marcel Dekker, Inc., New York, 1984.pp.405～437

〔3〕 Knowlton, J. and Pearce,S., Handbook of Cosmetic Science and Technology, 1st Ed. Elsevier Advanced Technology, Oxford, 1993,pp.1~10
〔4〕 Sherman, P.in Emulsion Science(Sherman. P. ed.) Academic London, 1968, pp.287~290
〔5〕 Barry, B.W., J. Colloid Sci, 38, 626(1972)
〔6〕 Fukushima, S. et al., J.Colloid Interface Sci.51,548(1975);57,201(1976);59,159(1977)
〔7〕 Matsumoto, S,et al., J.Colliod Interface Sci., 30, 525(1969)
〔8〕 Moskowitz, H.R., Cosmetic Product Testing —A Modern Psychophysical Approach, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1984,pp.11~74
〔9〕 Langenbucher, F., et al., Pharm. Acta. Helv., 45,572(1969)
〔10〕 Holland ,D., Cosmetic & Toiletries, Vol.107,No.3,49~52(1992)
〔11〕 Rouds,R.S., Cosmetic & Toiletries, Vol.110,No.4,52~57(1995)

TQ658-62
Q575



第三篇　护肤化妆品

第一章　皮肤与化妆品

皮肤的自然老化是不可避免的，它可从一个侧面显示一个人的年龄和健康状况；但它与一个人的皮肤保养是否适当及生活环境有很大的关系。在皮肤护理和美容科学进步的时代，应用护肤化妆品保护人体皮肤和美化人的外貌，虽然无法令其青春永驻，但是起码尚可延缓其老化。

护肤化妆品直接与人体皮肤相接触，如果合理、安全使用，可起着保护皮肤和美容的作用；反之，如使用不当或应用不良化妆品，常会引起过敏性皮炎和其它皮肤疾病，甚至严重地加速皮肤组织的老化。因此，对于化妆品配方设计者和生产者，若能对皮肤结构、功能及其正常生理代谢有一个正确的认识，则对护肤化妆品的质量改进和创新，都有很大的帮助。

第一节　皮肤的结构

皮肤是覆盖于整个体表的一个重要的而且是最大的器官，它不是简单的人体保护覆盖层，而是具有特殊的独立功能。皮肤是内部器官与组织的保护者，同时，也是内部器官、精神与周围环境的效应器官。

成人皮肤面积约为1.5～2.0m^2，厚度(不包括皮下脂肪层)因部位不同而异，约为0.5～4 mm，平均2.0～2.2mm。眼睑包皮部分皮肤最薄，为0.6～1mm；掌跖最厚，为2～5mm。质量约占体重的5％(男性皮肤质量约4.8kg，女性约3.2kg)，若包括皮下组织，总质量可达体重的16％。

由于皮肤组织中纤维束排列方向的不同，并受到牵引力的影响，在皮肤表面形成无数细小的皮沟，皮沟深浅不一，走向各异，颜面、手掌、阴囊及关节等经常活动处最深。皮沟将皮肤表面划分成许多三角形、菱形或多角形的隆起部分称为皮嵴(或称皮丘)。皮嵴上常可见到许多凹陷的汗孔。在指(趾)末端屈面的皮嵴呈涡纹形，称为指(趾)纹，受遗传决定，人各不同。

皮肤分表皮、真皮及皮下组织三部分(图3－1－1)[1]。皮肤还有多种内容组织、如毛发、爪甲、皮脂腺、小汗腺、大汗腺、皮肤的血管、淋巴管、肌肉和神经。表皮与真皮以指状突起互相交错镶嵌，表面伸入真皮的部分称为表皮突，真皮伸入表皮的部分称为真皮乳头。

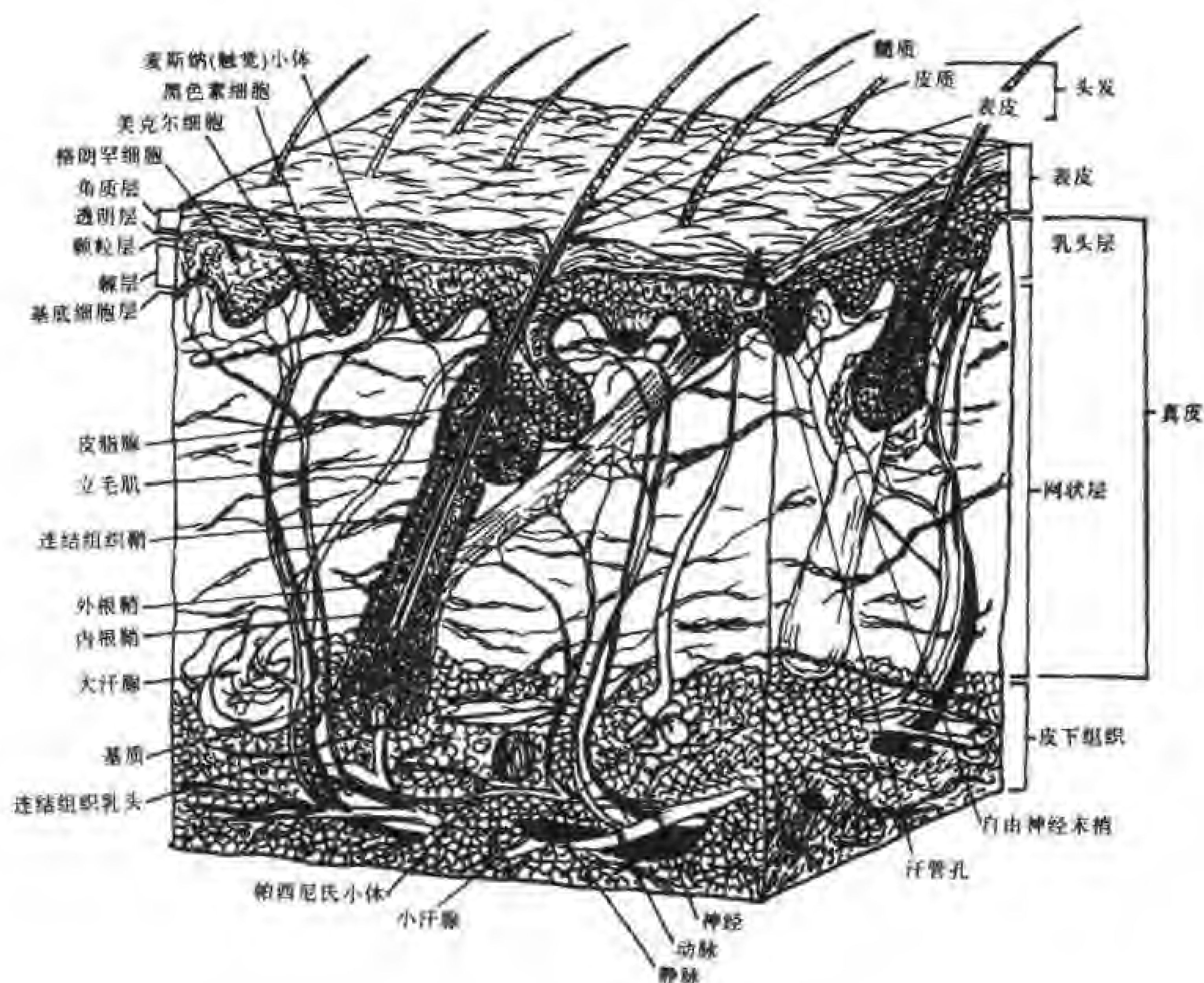


图 3-1-1 皮肤微组织示意图

一、表皮和角质化过程[2~4]

表皮(Epidermis)是皮肤最外面的一层组织，其厚度因身体部位而不同，一般为0.035~0.15mm，脸部的表皮较薄，手掌表皮则较厚，为复层鳞状上皮，又称上皮层。成层作用是由于基底层细胞有丝分裂，不断形成角蛋白细胞，并由基底层向上移动，角蛋白细胞不断变化的结果。除角蛋白细胞外，表皮还存在树枝状细胞(Dendritic cell)。根据角蛋白细胞由基底层逐渐向皮肤表面推移过程发生的变化，表皮由内向外，依次可分为5层。

(一) 基底层(Stratum ger minativum)

位于表皮的最深处，由单层圆柱状细胞所组成，排列成栅状，其长轴与表皮和真皮之间的分界线垂直，细胞的胞浆深嗜碱性、细胞核呈略黑色。基底层细胞附着在基底膜上，与真皮紧密衔接。表皮—真皮连接的截面呈波浪起伏状，原纤维和细纤维束将基底膜锚栓于真皮上。底层膜从真皮上部的毛细血管得到营养物质、抗体和白细胞等，基底细胞向外推移，补充角质层的消耗。基底层细胞之间和其上的棘层细胞有桥粒(Desmosomes)或细胞间桥粒连接。

基底细胞呈长方形或低柱状，内有很多纤细的纤维，称为原纤维，它是由角蛋白细丝或称张力细丝组成(直径约为5~8nm)，在胞质内与细胞长轴平行呈纵行走向。胞质中有

细胞核和执行不同功能的其它结构(细胞器)，如线粒体、内质网、糖原颗粒、高尔基体中心体、溶酶体及吞饮小泡等。

除基底细胞外，还存在三种类型的其它细胞：黑色素细胞(Melanocyte)、郎格罕斯细胞(Langerhans′ cell)和莫去耳细胞(Merkel cell)。黑色素细胞镶嵌于表皮基底细胞之间，大约每10个基底细胞中有一个黑色素细胞，呈树枝状突起。黑色素细胞形成黑色素后，通过树枝状突起将黑色素颗粒输送至基底细胞及附近的角蛋白细胞中。黑色素细胞还可见于毛基质，负责向毛发输送黑色素颗粒。

郎格罕斯细胞是无色透明呈树枝状细胞，在显微镜下可见到细胞内有棒状或球拍状的细胞器(郎格罕斯小体)。其来源和功能目前尚有争议。近年来，多数研究者认为它是具有特殊功能的细胞成分，并发现此细胞有有限吞噬作用，能摄取、处理与携带抗原，在免疫学上有重大作用。

Merkel细胞称为表皮Merkel触点(touch spot)与神经和感觉作用有关。

(二) 棘层(Stratum spinosum)

由4～8层多角形细胞所构成，此层细胞均有胞浆突(棘突)，故称为棘细胞。其靠近基底层者形态及结构近似基底细胞。本层有分裂功能，愈向表层推移，细胞形态愈扁平。胞浆呈网状，胞核卵圆形。细胞之间以桥粒相互连接，细胞间隙中充满组织液，其中含有亲水性的葡糖胺聚糖，有助于细胞的新陈代谢作用。

棘层的电子显微镜超精细结构研究表明，棘层与基底层细胞不同，棘层细胞张力微丝的数量增多，排列成束状；胞浆中出现膜包覆的颗粒，呈卵圆形，表面光滑，厚壁，大小基本一致，长度约为100～500nm。在棘细胞演变成颗粒层细胞过程中，此种颗粒逐渐聚到细胞膜内面附近。

(三) 颗粒层(Stratum granulosum)

由2～4层梭形或菱形细胞所组成，其厚度与角质层的厚度成正比例。胞浆内充满粗大的、形状不规则的深嗜碱性透明角质颗粒，愈近角质层，颗粒愈大，数量愈多。透明角质颗粒是由核糖核蛋白颗粒聚合面成。

(四) 透明层(Stratum Lucidum)

由2～4层扁平、无核的细胞构成，掌跖较明显，为一薄而均质的嗜酸性带，细胞境界不清，细胞内有小滴形的角质母蛋白及含磷脂类物质，可能是透明角质的衍生物，它具有防止水分及电解质通过的屏障作用。

(五) 角质层(Stratum corneum)

角质层是表皮的最外部分，身体不同部位角质层的厚度不同，掌跖处最厚，眼睑、颊部、前额、腹部、肘窝等处最薄。由4～8层扁平无核细胞组成，其长轴与表皮平行，细胞膜变厚、桥粒已消失。角质层是角蛋白细胞分化的最后阶段。长期以来，认为人类皮肤的角质层是无生物活性和功能的组织。随着角蛋白细胞的不断分裂和演变，表层角质细胞也以相应速度脱落，形成动态平衡。

近年，皮肤学的研究结果证实，角质层不是死的和无功能的组织，而是活的角质层。Elias[5]提出“砖块－泥浆”模型解释角质层的复杂结构和功能(见第一篇第五章第二节，图1－5－4和图1－5－5)。被角蛋白充满的扁平状的角质细胞被包埋于细胞间区域的脂质

中，角质细胞和胞间脂质构成渗透性的障壁。胞间区域不仅含有脂质，而且取决于不同的部位，还含有糖蛋白、桥粒、多肽片断，汗腺和皮脂分泌产物。也证实存在着能改变膜的活性的酶，这些对表皮脂质的新陈代谢和DNA合成都有很大的影响。

从表皮基底层细胞分裂开始形成角质层，可分为4个阶段的分裂过程。表皮的组织结构如图3-1-2所示。基底层细胞分裂后，一个子细胞留在该层，另一个子细胞通过表皮各层迁移至角质层。在迁移过程中，细胞改变了它的合成行为，各分裂过程如下：

① 基底层细胞形成角蛋白细丝，这些蛋白质不从细胞分泌出来，而且，保留在细胞浆内。所形成的脂质主要是磷脂，此外，还有少量其他非极性脂质和游离脂肪酸。

② 细胞向上迁移至棘层，角蛋白纤维变得更具结构性，并在显微镜下容易观察出来。脂质的分布没有变化。

③ 在颗粒层中，角蛋白几乎完全充满细胞内部。脂质的组成开始变化，可测出胆固醇、$N-$脂酰基鞘氨醇和糖脂。出现层状体(颗粒体)。

④ 角质化过程在进行，脂质屏障产生。角蛋白细胞失活、变得扁平和硬(即角化过程)。外层较老的细胞剥落。层状体分布在胞间基质中，分泌出胆固醇、$N-$脂酰基鞘氨醇和游离脂肪酸。表3-1-1列出表皮分化和角质化过程中脂质组分的变化[6]。

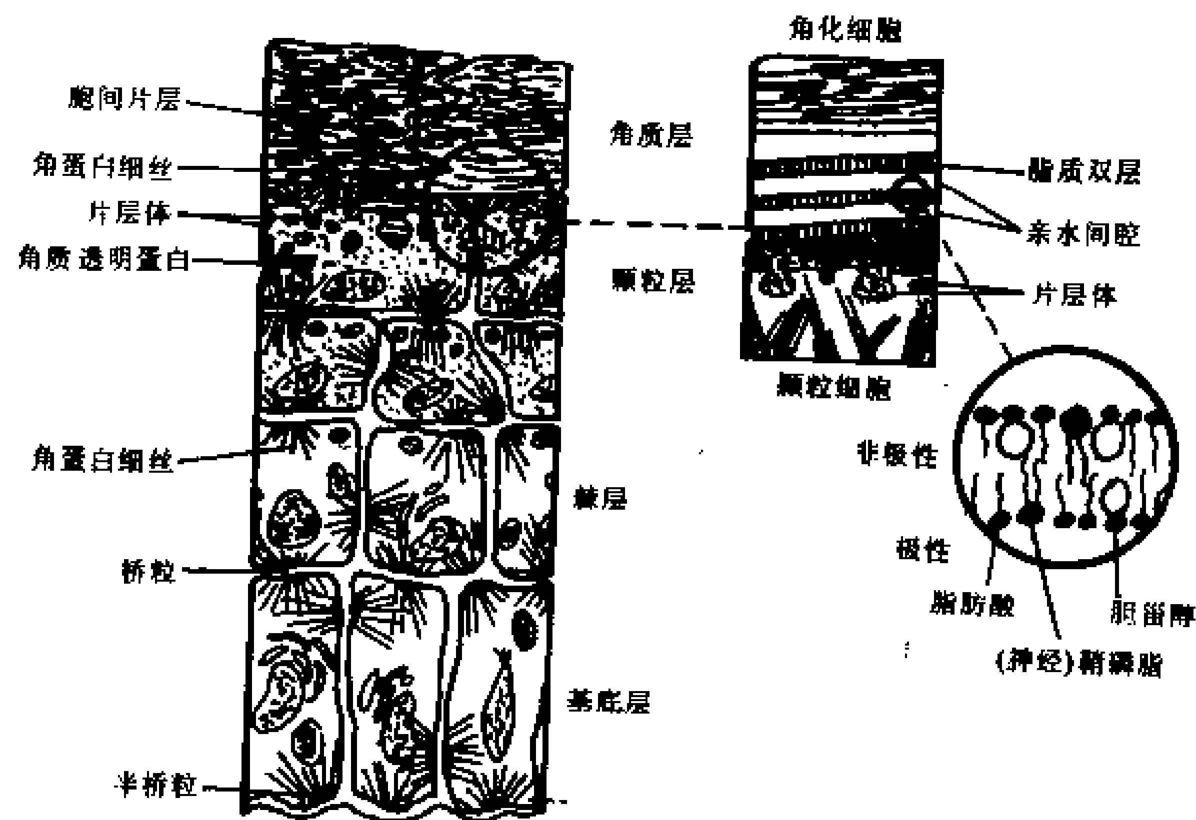


图 3-1-2 表皮层微结构

表 3-1-1 表皮分化和角质化过程中脂质组分的变化[6] 单位：质量分数/%

	基底层/棘层	颗粒层	角质层
磷脂	44.5±3.4	25.3±2.6	6.6±2.2
胆固醇硫酸酯	2.6±3.4	5.5±1.3	2.0±0.3
天然脂质	51.0±4.5	56.5±2.8	66.9±4.8
游离甾醇	11.2±1.7	11.5±1.1	18.9±1.5
游离脂肪酸	7.0±2.1	9.2±1.5	26.6±5.0
三甘油酯	12.4±2.9	24.7±4.0	变化

续表

	基底层/棘层	颗粒层	角质层
甾醇蜡/酯	5.3±1.3	4.7±0.7	7.3±1.2
角鲨烯	4.9±1.1	4.6±1.0	6.5±2.7
n－烷烃	3.9±0.3	3.8±0.8	8.2±3.5
N－脂酰基鞘脂类	7.3±1.0	11.7±2.7	24.4±3.8
葡糖苷(脂)酰鞘氨醇	3.5±0.3	5.8±0.2	痕量
N－脂酰基鞘氨醇	3.8±0.2	8.8±0.2	24.4±3.8
总数	99.1	101.1	99.9

表皮分化所需的时间称为角蛋白细胞更新时间(Turnovertime)。这时间因年龄而异，青年人需要约二周，50岁以上的人需要37天[6]。

二、真　　皮

真皮在表皮下面，是一层致密和具有弹性的组织，它对外界机械冲击有缓冲作用，为表皮和皮肤附属器官提供养分。真皮主要由结缔组织和基质组成。真皮分为乳头层(Papillary layer)和网状层(Reticular layer)。真皮上部由许多圆锥形乳头组成，此层称为乳头层。乳头是末梢毛细血管和感觉神经终末处(即血管乳头和神经乳头)，呈手指样伸出真皮与其上的表皮吻合。乳头排列成排，其高度各稍有不同，但彼此方向一致。几乎所有的皮肤炎症，均侵犯乳头层。乳头层与表皮营养供给和体温的调节有很大的关系。脸部呈红或苍白是与此部分血液量的多寡有关。

真皮的深层称为网状层，它与乳头层之间没有清楚的界限。网状层是由比乳头层较大的结缔组织纤维所组成，并含有弹力纤维，这些纤维纵横无序地交织着，增强了皮肤的韧性，并使运动部位活动自如。弹力纤维一般较平均分布，使皮肤具有弹性。脸部或关节部位的弹力纤维含量较多。此层的毛囊附有平滑肌纤维构成纤维束，即立毛肌(Arrectorpili muscle)，由其收缩能使毛发垂直站立。网状层内部有毛根、皮脂腺、汗腺和色素细胞等。

真皮主要由蛋白纤维结缔组织和含有粘多糖的基质组成。在基质中有一些细胞，主要是分泌真皮组分的成纤细胞，其它细胞包括肥大细胞、组织细胞、巨噬细胞、淋巴细胞，其它白细胞和黑色素细胞。

(一) 胶原纤维(Collagenous fibers)

胶原纤维是真皮结缔组织中主要的纤维组分，约占真皮干基质量分数75％，体积分数18％～30％。在光学显微镜下，胶原纤维是无色的，带分叉宽度为2～15μm的略成波浪状的束带。在电子显微镜下，每束纤维是由宽度约为100μm的不分叉的纤维小束组成。在网状层中胶原纤维束，纵横交错，与皮肤表面平行排列，在乳头层中较细，不成束状，且无一定排列方向。胶原纤维束有一定伸缩性，其主要功能为抗拉作用。皮肤胶原主要含甘氨酸、脯氨酸和羟基脯氨酸。

(二) 网状纤维(Reticular fibers)

网状纤维是细小的、未成熟的纤维，常环绕于毛囊、皮脂腺、汗腺及神经周围，在血管、

皮下脂肪组织周围也有少量存在。

(三) 弹力纤维(Elactic fibers)

在真皮网状层的弹力纤维，其排列与胶原纤维平行或斜行，在网状层下部较多。弹力纤维常围绕着胶原纤维。呈波状的弹力纤维也可环绕毛囊、皮脂腺、汗腺和末梢神经等。在真皮浅层则呈垂直方向，直至表皮真皮交界处。弹力纤维直径为1～3μm。弹力纤维有较好的弹性，可使牵拉后的胶原纤维恢复原状。

(四) 基质(Ground substance)

纤维间基质是成纤细胞分泌物，真皮基质充满于纤维和细胞间隙，使纤维粘合。基质含有各种碳水化合物、蛋白质和脂质。其中最主要的是酸性粘多糖，它们是由两个不同的多糖按一定规律交替排列构成的生物高分子，即透明质酸和硫酸皮肤素。

(五) 真皮中的细胞成分

1. 组织细胞(Histiocytes)

属于游走细胞。胞核较大，呈卵圆形、圆形或肾形，具有强的吞噬能力，通常，存在于真皮毛细血管及胶原纤维间。当发生炎症时，移向病灶部位，也能产生网状纤维，可以变成成纤细胞。

2. 成纤细胞(Fibroblasts)

广泛分布在结缔组织中的细胞，是产生基质、胶原、弹力纤维及网状纤维的前体。它是由间(充)质生成的。

3. 肥大细胞(Mast cell)

肥大细胞亦属于间(充)质游走细胞。细胞呈梭形或立方形，它是结缔组织中带有许多粗细胞质颗粒的大细胞。核为卵圆形，多在血管周围。在炎症和过敏反应时，这些含有肝素、组胺和血清素类化学物质的颗粒被释放。

三、皮 下 组 织

皮下组织是自真皮下部延续下来的一层组织，由疏松的结缔组织及脂肪小叶构成。结缔组织组成稀疏的网，其间有脂肪小叶。皮下组织的厚薄因个人营养及身体部位不同而异。

四、皮肤的内含组织

皮肤的内含组织可分为两类：一类是直接由表皮细胞衍化而成的，如毛发、爪甲、皮脂腺、小汗腺、大汗腺和皮肤的平滑肌；另一类是由人体内相应组织系统延伸至皮肤成始于皮肤而最终归于体内组织系统，如血管、淋巴管及神经。这些皮肤内含组织与皮肤协调一致，共同完成局部或全身的种种生理功能。

(一) 毛发和毛囊(Hair and Hair follicle)

毛发是表皮上线样的角质化生出物。它在管状的毛囊内发育。皮肤上面的部分由3层组成：外面有一层小皮；中层是皮质，构成毛发的主体，并含有色素，使毛发呈特有颜色；核心(髓质)可以是中空的。毛根位于皮肤表面下，在其基部膨大，形成毛球，球内含有分裂细胞的母质。当新的细胞形成时，老的细胞则被上推，然后角质化，形成毛根和毛干。一根毛

发可通过真皮内、附着于毛囊上的、小的立毛肌将其竖起。

毛囊是围绕毛根的表皮细胞及结缔组织鞘。分为内毛根鞘、外毛根鞘及结缔组织鞘3层。

(二) 爪甲(Nails)

每个手指和脚趾由背面表皮中形成的，由角蛋白构成的角质结构。甲的暴露部位是甲体，甲体的后面是甲根。在甲体基底部的带白色的新月形区域称为弧影。甲的生长发生在甲根的末端，通过甲下表皮生发层(它形成甲床的一部分)的细胞分裂向外生长，生长着的甲在甲床上向前移动，位于甲根上的皮肤(皱)襞是甲褶;在甲两侧的皮肤皱襞是甲壁。紧挨着甲根的甲褶的表皮称为(指)甲上皮(形成在甲基底的"护膜")。指甲的生长速度每天约0.1 mm。

(三) 皮脂腺(Sebaceous glands)

皮脂腺是皮肤中分泌油性物质(皮脂)的、分支或不分支的腺体。皮脂腺开口于毛囊中，其细胞分解后即成为其分泌物。某些部位的皮肤具有许多皮脂腺(如头、面、胸骨附近及肩胛间的皮肤)，另一些部位则几乎没有。皮脂腺的活动随年龄而异，在青春期其活动最旺盛。

(四) 小汗腺(Eccrine glands)

小汗腺是指分布于全身的汗腺。汗腺的导管直接开口于皮肤表面。脚底和手掌是汗腺最密集的部位。其次依背部、颈、腹部、四肢等顺序逐次减少。水分可自皮肤表面慢慢蒸发，而没有明显的感觉。但若因气温上升、精神紧张或情绪的刺激等则由汗腺冒出汗水时，就有发汗的感觉。

(五) 大汗腺(Apocrine glands)

大汗腺主要分布于身体多毛部分，尤其是在腋窝和腹股沟等部位。此类腺体在毛囊内发育，青春期后才开始显现。腺体多在皮下脂肪中。分泌时是近管腔部分的胞膜破裂，将部分胞浆挤出，它不像小汗腺只分泌汗水，大汗腺与皮脂腺相似，同样地也分泌细胞浆，经细菌分解后生成挥发性的低级脂肪酸与挥发性的盐等，产生恶臭。它与皮脂腺都是发生体臭的原因。女性较男性多，欧美人比亚洲人多。大汗腺分泌汗液由神经刺激所支配，尤其是在最容易受痛苦、恐怖及其他感触的刺激时。

除上述皮肤内含组织外，还有皮肤肌肉(平滑肌和横纹肌)、皮肤血管、淋巴管、皮肤的神经(感觉神经和运动神经)。

第二节　皮肤的生理功能

皮肤的生理功能是使体内各种组织和器官免受外界机械性、物理性、化学性或生物性侵袭或刺激，以维持机体的健康;其高度发育的神经感受器与神经传导系统，将外界环境的刺激与中枢神经系统联系起来，通过神经的调节使机体更好地适应外界的各种变化;维持整个机体的平衡及与外界环境的统一。此外，许多内部组织和器官的变化，皮肤也能很快地作出适当的反射，及时反映出各个器官或整个机体的病变。

一、保 护 作 用

皮肤坚韧、柔软、富有弹性，它如同人体的屏障，对机体的保护具有多方面的作用:

1. 对机械性损伤的防护作用

表皮的角质层致密而坚韧，在经常受到摩擦和压力的部位能够增厚，以抵抗摩擦和压迫。真皮中有胶原纤维和弹力纤维;表皮各层细胞间紧密相连;皮下组织疏松。这些都使皮肤坚韧而又柔软，具有一定的抗拉性及弹性，受到外界机械冲击和拉伸时，仍能保持其完整，并在机械作用解除后能迅速恢复原状。皮肤的流变学的特性使其起着冲击缓冲层的作用，成为防止外界机械压力和损伤的第一道防线。

2. 对紫外线防护作用

表皮各层细胞交错排列，特别是角质层可将大部分日光反射，又可滤去经角质层内的角蛋白吸收而透入的紫外线的大部分。日晒也会使角质层增厚，此为防护紫外线的保护性反应。透明层的水溶物也可选择性地吸收易于伤害核分裂的紫外线。基底细胞浆中核的上侧处有黄色的、大小一致的黑色素颗粒，它有较好的吸收和遮断紫外线的作用。日光照射在皮肤上，除可引起角蛋白增生外，也可激励黑色素细胞增加黑色素颗粒的分泌。

3. 对化学物质引起伤害的防护作用

当角质层细胞失去细胞核和大部分水分后，即变成扁平形，似房顶瓦片互相交错，紧密结合形成一层难于渗透的屏障，它能阻止多数对机体有害化学物质的吸收，防止下面表皮各层与整个人体其他部分液体的渗出;但角质层并不是绝对不可渗透的屏障，一些化学物质仍可通过胞间通道和渗透作用透过表皮。表皮对弱酸和弱碱性损伤有一定屏障作用。皮肤受损伤，其屏障作用丧失。此外，当皮肤接触某些化妆品、油彩、染料、生漆或汞等制剂或化学物质或药物时，可引起接触性皮炎。

4. 防护生物性侵袭

正常的皮肤经常接触细菌等微生物，如皮肤上存在棒状杆菌属、小球菌属和肠道杆菌等，在健康情况下不发生感染。一般地说，除皮肤面上的毛囊口是相对的弱点外，皮肤是有抵抗细菌侵袭能力的。这可能与正常皮肤的酸性(约pH5.5)反应有关。有人认为皮肤表面上形成的“酸性膜”，不利于细菌、霉菌和病毒的生长与繁殖。由皮脂分泌的甘油三酸酯在脂酶作用下分解产生游离脂肪酸，游离脂肪酸能够抑制金黄色葡萄球菌、溶血性链球菌和白色念珠菌等的生长与繁殖。此外，正常皮肤面上的菌群对另一些细菌有干扰作用，对皮肤防护生物性侵袭也有重要的作用。

二、调 节 作 用

皮肤对维持机体正常功能所需要的、较为恒定的体温起着十分重要的调节作用。当外界温度发生变化时，皮肤的感觉神经可将外界的温度变化传到视丘下部的温度调节中枢，并随着体温的变化，血液温度的变化也传导于温度调节中枢，因此，引起血管运动神经活动，而调节皮肤血管的收缩与舒张。当外界气温较高时，皮肤的毛细血管扩张，血流增加，皮肤表面通过辐射的方式、将热量散发到外界环境中去。皮肤面上的蒸发作用对体温调节甚为重要，水分，尤其是汗液的蒸发散热可以带走较多的热量，例如，1ml汗液气化时，需要

2.43kJ热量，以一个人每昼夜排汗700ml计，需要消耗1674.72kJ热量。大量发汗以促进发散体内之热量，使得体温不致升高。当外界温度较低时，皮肤的毛细血管收缩，血液流量减少，被散失的热量减少，起着调节体温的作用。

三、分泌和排泄作用

皮肤具有分泌和排泄功能。其分泌和排泄作用主要来自真皮中的汗腺分泌汗液、皮脂腺分泌皮脂。

汗液主要由小汗腺分泌。小汗腺分布于全身，近200万个。汗液含质量分数为99.0%～99.5%的水，和质量分数为0.5%～1.0%无机盐与有机物质。不少药物，如磺胺类、酒精和铅等都能随汗液排泄。体内部分新陈代谢产物也可通过汗腺排泄。

皮脂腺分泌出皮脂，成为覆盖皮肤和头发的主要脂质。皮脂腺细胞经历发展、成熟和分裂各阶段。皮脂腺的活动性受荷尔蒙控制。雄性激素激励其活性。人类皮脂的组成(以质量分数计)[7,8]：角鲨烯(12%～14%)、胆甾醇(2%)、蜡脂(26%)、甾醇脂(3%)、三甘油酯(50～60%)等。不同皮肤部位的皮脂略有差别。

四、渗透和吸收作用

皮肤不是绝对严密而无通透性的屏障，某些物质可以通过表皮而被真皮吸收，影响全身。吸附、渗透和吸收作用是很复杂的，在皮肤上，化妆品的活性物和药物经皮肤吸收、营养或治疗的作用，占十分重要的地位。例如，常用皮质激素、性激素等，在局部外用时，均可经皮肤吸收、产生全身的作用；某些外用药如酚类，当皮肤大量吸收后，即使稀溶液也可引起中毒，严重者会造成死亡。

一般来说，水分和水溶性成分不能从皮肤吸收；而油及油溶性成分，可经皮肤吸收。供皮肤表面处理用的，如收敛、杀菌、漂白等，以采用水溶性药剂为适宜；而一些营养成分和在体内起作用的药物，以油溶性药剂为好。

五、皮肤的感觉作用

皮肤内含有许多感觉神经末梢(感受器)，外界刺激作用于皮肤后，引起神经冲动，通过不同途径传递到中枢神经系统，产生触觉、冷觉、温热觉、痛觉、压觉及痒觉。还可以由不同感受器或神经末梢的共同感知，经大脑综合分析后产生多种微妙的复合感觉，如潮湿、干燥、平滑、粗糙、柔软和坚硬感等。这些感觉，有的经过大脑判断其性质，作出有利于机体的反应，有的引起相应的神经反射以维持机体的健康。当异常情况出现时，皮肤能表现出相应反应以达到自稳定的作用，例如，随着紫外线照射量的大小不同，黑色素细胞产生黑色素颗粒的量也不同。创伤修复、皮脂腺分泌皮脂、表皮pH值恢复等都是皮肤对外界条件变化的反应，皮肤具有保持自身正常生理状态稳定的能力。

六、代谢作用

皮肤与整个机体密切相关，同样表现在参与机体一般代谢的作用上。通过皮肤可以认识内环境异常或对于内环境异常进行调节。皮肤试验可以反映机体对某些疾病或药物的

免疫(变态反应)状态。皮肤是整个机体的组成部分，人体的主要代谢，如糖、脂肪蛋白质和电解质的代谢，都同样在皮肤中进行。调节人体代谢的方式，如神经调节，内分泌调节及酶系统调节等，也都在调节皮肤代谢中发挥积极作用。

皮肤除有上述生理功能外，还参与免疫和变态反应，还稍有呼吸作用。

第三节　皮肤的颜色和色素体系

人类皮肤的颜色受色素体系的影响，其中包括血管中的红色血红蛋白，皮下脂肪的黄色类胡萝卜素和主要决定皮肤颜色的黑色素(melanin)的影响。黑色素是黑色素细胞的产物。这些色素的含量与分布状况是决定皮肤颜色的主要因素，其次，表皮的厚度和光学性质也起一定的作用。皮肤的颜色可用反射光度计进行测定。

黑色素细胞是在胚胎中由神经嵴衍生而得，并迁移至人体很多组织中，包括表皮的底层和毛球等。黑色素细胞有树枝状突，多以有丝分裂形态出现，它没有桥粒，并且局限于接近表皮的基底膜。树枝状突伸人表皮角蛋白细胞，其功能是传递给角蛋白细胞以成熟的黑色素颗粒。

一、黑色素的形成机理

黑色素主要组成是两种醌型的聚合物：真黑色素(eumelanins)和类黑色素(pheomelanins或melanoid)，其结构如图3－1－3所示[9,10]。

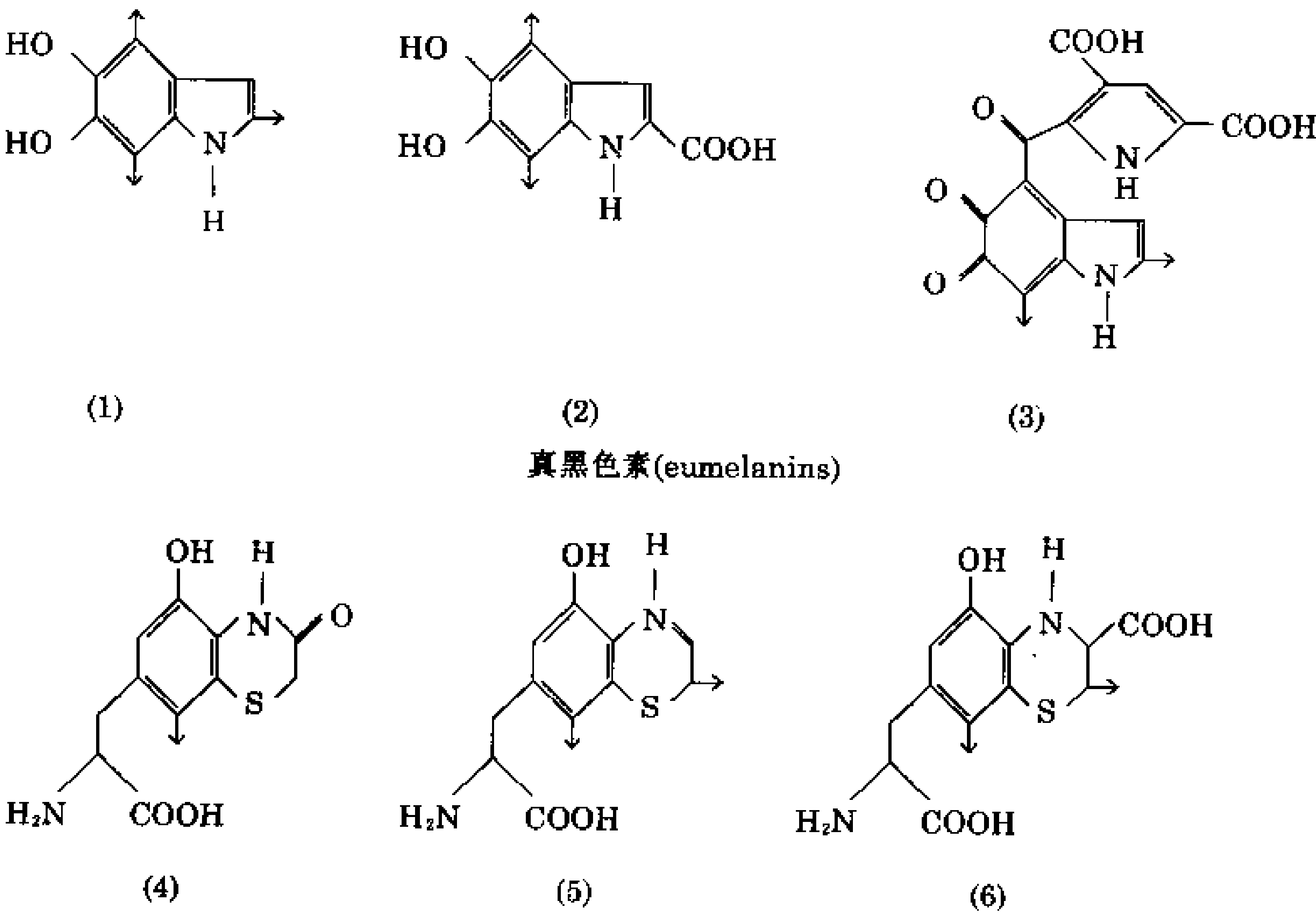


图 3－1－3　真黑色素和类黑色素的结构单元(箭头表示聚合时C—C键连结点)

真黑色素主要是由5,6－二羟基吲哚(DHI)和少量5,6－二羟基吲哚－2－羧酸(DHI-CA)通过不同类型的C—C键连接构成的聚合物，此外，还存在少量5,6—二羟基吲哚半醌和羧酸化吡咯，这些少量的组分可能是在黑色素形成过程中过氧化氢裂解的产物。真黑色素是棕色或黑色、可溶于稀碱的聚合物。

类黑色素是由不同结构和组成的色素所构成的聚合物，其结构还未完全清楚，呈黄、红或胡萝卜色。最近研究表明，类黑色素是含硫高(质量分数为10％～12％)的聚合物构成的复合物，主要由1,4－苯噻嗪基丙氨基通过不同类型的键合，任意地连结所构成的。某些类型的结构单元在木色素中也有发现(图3－1－3)。

氧黑色素(oxymelanins)在人类和哺乳动物中，也发现不含硫、黄色或红色的色素，其化学结构与上述色素不同，它是5,6－二羟基吲哚单元部分过氧化裂解的、被漂白的真黑色素。

产生真黑色素、类黑色素和相关色素的途径如图3－1－4所示。含铜的酪氨酸酶控制黑色素细胞中色素的形成过程。酪氨酸酶催化黑色素形成是开始的最关键的一步，即酪氨酸转化为多巴醌。一般认为，酪氨酸酶的活性程度对色素的沉积起着主要的作用。现在研究结果已表明，含巯基的化合物，如半胱氨酸、谷甘胱肽，在色素细胞的新陈代谢的过程中起着关键的作用。此外，其他一些酶和辅酶对黑色素细胞中形成色素的量和类型都有控制作用。

二、皮肤的颜色

皮肤的颜色由结构因素(即基因)和官能因素(即环境)所决定。不同种族的人群，色素沉积的程度不同，其差别主要是产生各种黑色素的量不同，而不是黑色素细胞存在的数目。Maibach[11]和Hood[12]评述了表皮结构和功能的种族差别，认为黑色皮肤除黑色素含量大以外，其黑色素颗粒也较大，并单独分散于整个表皮；而白色皮肤中黑色素的颗粒较小，呈圆形，并倾向于聚集在一起。

暴露于日光或受激素作用可增加色素的沉积。某些大脑垂体多肽激素影响色素的形成，甾固醇激素也会有些影响。由猪大脑垂体中已分离出两种激励黑色素细胞的激素α－MSH和β－MSH，它们分别含有13和18个氨基酸残基。人的大脑垂体缺乏α－MSH，但含22个氨基酸残基的β－MSH。此外，睾酮、雌性激素对某些部位皮肤色素沉积有影响。

三、黑色素在人类皮肤保护中的作用[13～16]

皮肤各种各样的生理功能中最重要的是防止日光辐射，造成对体内器官和皮肤本身急性和慢性的伤害作用。皮肤对日光辐射有自然的防护作用。皮肤对紫外线辐射(UVR)伤害作用有两种主要的防护屏障：致密多层的角质层细胞和表皮活细胞中黑色素的存在，可防止UVR对细胞核DNA的伤害。

(一) 皮肤对日光辐射的自然防护作用

① 角质化作用形成致密和粘合的角化细胞层(即角质层)，这些含有能吸收紫外线蛋白质的不同厚度的角化细胞层不仅可吸收UVR，防止UVR透过表皮的活细胞，而且还可散射人射光的辐射，使其衰减，减少对人体的伤害。

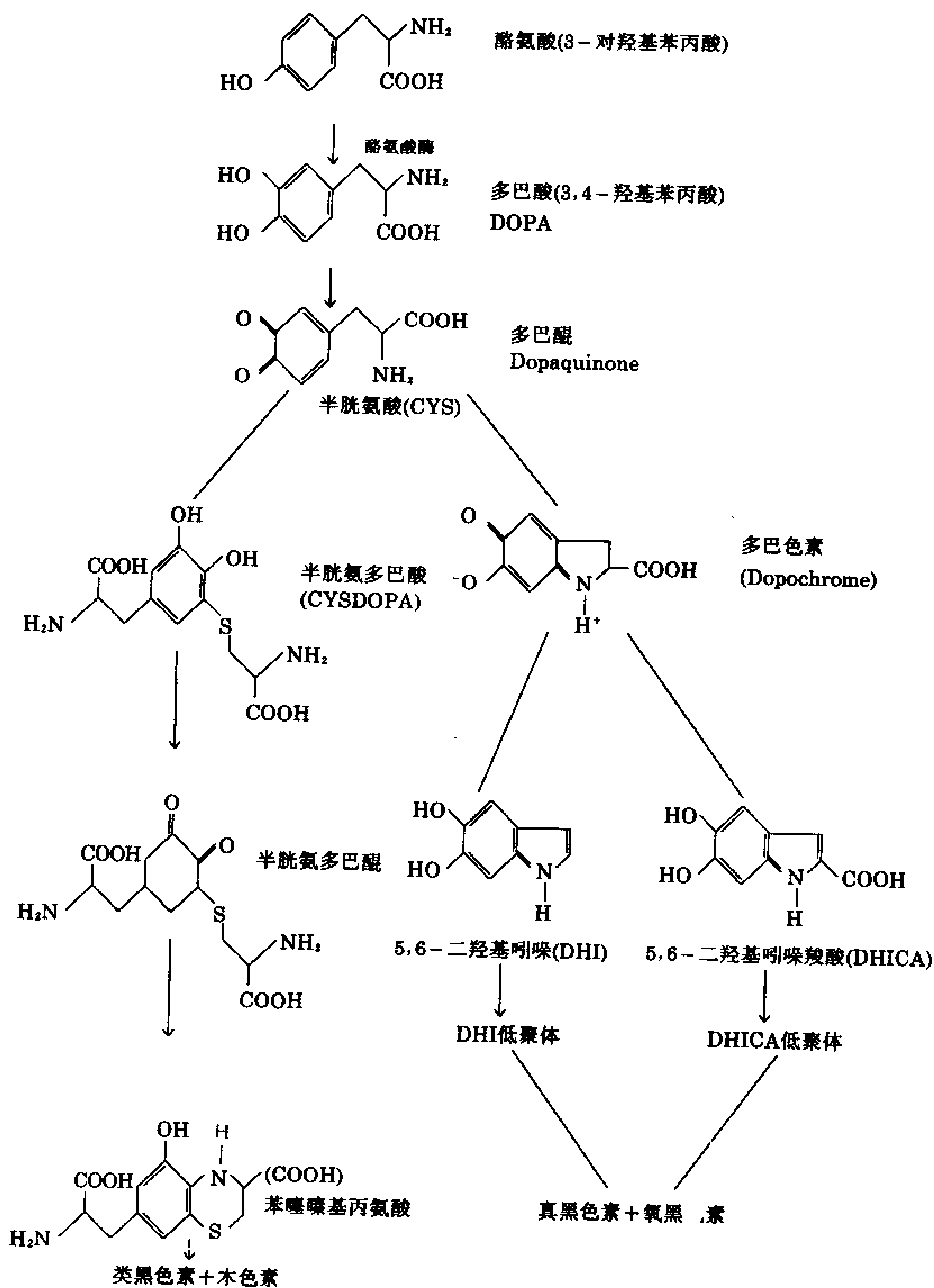


图 3－1－4　产生真黑色素、类黑色素和相关色素的途径

② 在黑色素细胞中，由基因控制的结构性黑色素沉积过程所形成的黑色素化和黑色素颗粒会从黑色素细胞传移至角蛋白细胞。表皮内角蛋白细胞中的黑色素以胶体(无定形)和细胞器(黑色素颗粒)的两种形式存在。两者都起着吸收UV的滤光片和自由基清除剂的作用，为角蛋白细胞核DNA、真皮蛋白质、胶原和弹性蛋白提供保护。

③ 在皮下组织内，类胡萝卜素(β－胡萝卜素)的优先积聚使这种生物色素可扩散和富集在表皮和真皮细胞内，起着膜稳定剂的作用和对UVR产生的有危害作用的活性氧(如单重态氧$^1O_2$、超氧化物阴离子$O_2^{\cdot-}$、羟自由基$^{\cdot}OH$等)猝灭剂的作用。

④ 在表皮内，组氨酸脱去氨基的产物——尿刊酸(即咪唑丙烯酸)的形成和积聚，通过尿刊酸吸收UVR，经历顺式－反式异构体的转变和氧化作用，使表皮活细胞免受日照的伤害。

⑤ 在表皮内，存在超氧化物歧化酶(SOD)和谷胱甘肽过氧化物酶－还原酶的体系，起着使UVR产生活性O_2(如超氧化物阴离子$O_2^{\cdot-}$)失活的选择性清除剂的作用，保护由脂蛋白构成的细胞膜，使之免受脂质的过氧化作用。这两种酶也保护表皮和真皮蛋白质(角蛋白、弹性蛋白和胶原)，抵御由于UVR产生活性氧伤害作用而引起的交联反应。

⑥ 皮肤细胞具有切除重修受UVR伤害DNA的能力，通过无误差DNA复制机理，减少UV诱发癌症的可能性。皮肤萎缩干皮病(XP)是一种正常染色体退化病症，它是由于内核酸酶活性改变和光活化重修作用下降，引起有缺陷的DNA切除重修，这会导致癌变早期发作。

(二) 黑色素光保护的作用

黑色素对皮肤光保护作用是与其物理和生物化学性质有关的。在UVR作用下，黑色素出现一些物理和生物化学变化。关于黑色素在人类光保护的作用仍然存在不少争论和未明确的结论。根据Rieger[14]有关1994年在美国弗吉尼亚州Arlingten城举行黑色素国际会议的报道，有些学者认为黑色素的光保护作用是基于UV过滤作用(吸收和散射)，氧化－还原反应(电子转移)和聚合物自由基的性质(终止自由基的反应)。另一些学者认为是吸收剂的作用、电子交换和阴离子聚合物的作用。尽管有不同观点，但下列有关黑色素的光保护作用的观点是一致的：

① 黑色素不是特别有效的人射UV的吸收剂，在传统的防晒制品中，添加黑色素不会对SPF有大的贡献。

② 黑色素不是废物，人类皮肤内黑色素的存在有光保护作用。

③ 黑色素化作用，在一定程度上可防止人类黑瘤形成。

④ 在UV辐照时，角蛋白细胞产生的细胞分裂素(和其它相关的物质)可增加黑色素细胞形成黑色素。

⑤ UVA在皮肤内形成的黑色素与UVB形成的黑色素，其光学形式是不同的。黑色素形成的基因控制引起皮肤和头发的颜色显著不同，并调节细胞毒素的作用和改变其化学组成。

⑥ 黑色素前体(例如5,6－二羟基吲哚)可减少由于UV辐射产生的脂质过氧化作用的产物。

⑦ 呋喃香豆素诱发的黑色素形成作用可能与DNA交联无关。

⑧ 由于黑色素的结构尚未清楚地确定，故有关黑色素在化妆品中使用的法规还未解决。

四、黑色素生成的抑制

抑制黑色素的生成，从皮肤生理和美容角度而言都是重要的问题。这主要是利用一些化学制剂干扰色素的形成和转移的过程，其中包括：选择性破坏黑色素细胞，抑制黑色素颗粒的形成和改变其结构；抑制酪氨酸的生物合成，抑制黑色素的生成；干扰黑色素颗粒的转移；对黑色素的化学作用和增加角蛋白细胞中黑色素颗粒的降解。

一些取代酚类如：4－异丙基儿茶酚、羟基苯甲醚、羟基喹啉单乙醚。显示出特定的对黑色素细胞的毒性。羟基喹啉衍生物对黑色素细胞有相似的毒性，不仅影响细胞形成，还具有黑色素化作用和使黑色素颗粒降解的作用，而且还对膜细胞浆产生破坏作用。

汞盐和一些蛋白质变性剂对酪氨酸酶有抑制作用；一些能与其辅酶的Cu作用的制剂和基团对酪氨酸生物合成有抑制作用，如含有巯基(—SH)的化合物会抑制酪氨酸酶。CO—、CN—、H_2S、二乙基二硫代氨基甲酸酯、半胱氨酸、巯基丙醇、硫尿、硫尿嘧啶等都有类似的作用。

N－乙酰、*N*－甲酰酪氨酸能阻碍酪氨酸酶与酪氨酸结合，有抑制酪氨酸的生物合成的作用。

抗坏血酸有还原作用，可防止醌类的转变，另可将暗色的黑色素还原为淡色。羟基喹啉及其衍生物也具有类似的还原性。

上述这些黑色素生成的抑制剂都不同程度的对皮肤有刺激和致敏作用，使用时必须慎重。

第四节 皮肤的刺激作用和致敏作用[3,17]

近年来，化妆品工业使用的活性物日益增加，这进一步引起消费者对化妆品安全性的关注，各国政府也立法加以管理。一些物质涂敷于皮肤上，可能引起各种各样的伤害，最可能的是刺激作用和变应性致敏作用。较少遇到的还有组胺细胞毒性释放引起的接触性荨麻疹、刺痛、光毒性和光变应性。

(一) 刺激物和炎症

刺激物是一些非腐蚀性的物质或制剂，它与皮肤即时接触后，或接触过后一段时间，或反复接触后能引起皮肤或粘膜的炎症。

炎症是指当受损伤后，伤势不很严重，以致不会立即杀死细胞或破坏组织结构时活组织发生的变化。炎症的临床表现是红肿、发胀、发热和疼痛，但症状不是同时都表现出来。温和的刺激作用(如一些化妆品制剂)可能引起皮肤变红、痒和刺痛，有时会引起微不足道的发胀和热。这样的损伤的积累会引起皮肤鳞屑、出现微裂痕和皮肤略为增厚。

在涂敷刺激物后，角质层将会发生一些变化，如脂质除去、可溶性细胞质和水除去、蛋白质的变性和伸展、空泡形成、浸软、脱皮、酶含量的变化、过度角化和角化不全。表皮对刺激物常见的反应是空泡形成，这是由于细胞内渗透压调节过程受到破坏，以致吸收过量液体；溶体酶使细胞浆自溶酶解，释放出液体，使吸收液量增加。

真皮的炎症变化与其它组织炎症相似，随受损害的程度和时间而改变。对温和刺激作用的即时微血管的响应是红斑、渗透增加导致水肿，此外，还会出现白细胞的粘附和浸润、组织的变性、肉芽肿病、纤维变性和斑痕等。经过炎症后复原的皮肤，在一段时间内，对进一步的刺激更敏感。

(二) 刺痛感觉

一些化妆品原料和典型药物制剂会引起皮肤暂时瘙痒、刺麻、灼伤和疼痛感，这类的感觉称为刺痛感觉(Stinging sensation)，特别是当这些物质与受损伤皮肤接触时，感觉更加明显。有些人，特别是妇女，可能经历过化妆品引起的刺痛感觉，持续5～15min，然后平静下来。面部，特别是鼻、唇褶处响应较灵敏，颊部较迟钝，但不是所有的人都很敏感。

刺痛感觉与刺激作用不同，它不会导致炎症。刺激物可能不会引起刺痛感，而一些非刺激物可能会引起刺痛。很多物质稀溶液会引起刺痛感觉，如一些酸、碱溶液、酚、过氧化苯甲酰、水杨酸，间苯二酚和焦油等，例如，含尿素的软膏，在酸性pH值时，引起刺痛，而在中性pH值附近，无刺痛作用。

(三) 接触性皮炎

皮炎和湿疹是用来描述皮肤特定的炎症状况，当这些症状是由外来的制剂引起的，皮肤这类反应称为接触性皮炎或湿疹。接触性皮炎可分为下列几种：

1. 急中毒性接触皮炎

急中毒性接触皮炎(Acute toxic contact dermatitis)是由一次或反复接触毒性强的物质所引起的皮炎。在大多数的情况下这类皮炎是由于意外与酸、碱、清洁剂和溶剂等接触引起的，偶尔是由药物接触诱发的，在化妆品中极少遇到。

2. 刺激物接触皮炎

刺激物接触皮炎(Lrritant contact dermatitis)是由于一种或多种外来因素引起的、局部的、表面的、渗出性的、非免疫的皮肤炎症。很多物质(包括药物)与皮肤反复接触后会直接引起刺激。事前没有致敏作用，也不含免疫过程。

当首次接触时或以后，可能观察不到可辨认的改变。在反复接触后，皮肤逐渐变成红斑状，发生干和裂，进一步出现带有丘疹和小泡的红斑反应。

如果允许足够的强度、数量和接触时间，刺激物将引起皮炎。尽管每个人的灵敏度差别很大，但所有人都可能出现刺激反应。刺激反应的程度可能取决于表皮的厚度。在吸留的情况下，例如与胶粘带、聚乙烯接触，或在皮肤凹处留有刺激物，更容易引起刺激反应。一些溶剂、杀虫剂、消毒剂、皮肤增白剂、表面活性剂均会引起刺激物接触皮炎。

3. 变应性接触皮炎

变应性接触皮炎(Allergoc contact dermatitis)是由于敷贴一些典型的物质引起严重的反应，它存在两种主要的免疫机理：即时过敏和延迟过敏。在这两种反应中，两种不同的淋巴细胞起着重要的作用：

① B-淋巴细胞：它们是即时过敏反应中所包含产生抗体浆细胞的前体，变应性荨麻疹属于这类即时反应。

② T-淋巴细胞：这类淋巴细胞在延迟过敏反应中(例如变应性接触皮炎)是重要的，这是最常遇到的典型药物的副作用。

延迟敏感性过程呈现两个阶段。在第一阶段，或称传导阶段，敏感性发生；在第二阶段，或称诱出阶段，过敏变成临床表现。两个阶段最低时间间隔为5～7天。

诱发接触变性反应的影响因素包括：遗传基因、变应原的性质和浓度、接触位置、表面活性剂存在、吸留作用和辅药的作用。

4. 光毒性和光变应性接触皮炎

光毒性和光变性接触皮炎(Phototoxic and photoallergic contact dermatitis)是指对光能的反常和严重的皮肤反应。药物引发的光敏感性可看作是同时或相继暴露于化学品(光敏化剂)和光后，引起皮肤有害的反应。这类反应可分为光毒性和光变应性反应。如果存在合适波长足够的光能，又有足够浓度的光敏化剂，几乎每个人都会发生不同程度的光毒性反应。光毒性反应是一次刺激反应。

光变应性可看作是依赖于抗原－抗体或细胞调节过敏性所引起的光反应性。与变应性接触皮炎相似，光变应性接触皮炎是淋巴细胞调解的免疫性反应。光毒性和光变应性接触皮炎常常是同时发生的，很难严格地区分。这类临床光敏感性反应可分为三类：

① 由于丧失或缺乏保护引起的伤害反应。这类反应包括如皮肤白化病人显示出缺乏色素形成能力和白斑病人失去色素的病症；有浅色头发和蓝眼睛的浅色肌肤的人易于晒伤，易出现光变性、角化及以后会形成皮肤癌；着色性皮肤萎缩症，一种隐性遗传基因的病症，表皮和其他细胞的酶修复受UV损伤，DNA的能力有缺陷。

② 由于光敏化剂的存在引起的伤害反应。光敏化剂包括内生光敏化剂(如卟啉症)和外来光敏化剂(包括典型和系统的光敏化剂)。

③ 由其他病原引起的伤害反应。

(四) 接触性荨麻疹

接触性荨麻疹是指皮肤暴露于某些物质以后引起的风疹—潮红的反应，一般是在30～60min内诱出的反应，但也可能通过较慢皮肤渗透作用，偶尔会发生延迟的荨麻疹(可达6h)。

根据作用的机理不同，荨麻疹可分为三种类型：

1. 非免疫性接触荨麻疹

这是一种常见的接触性荨麻疹，多数或几乎所有的人都会引起这类反应。它是与那些招致组胺和其他血管活性物质释放的化学品接触时引起的反应，它不包含免疫过程。

2. 免疫性接触荨麻疹

这是一种不常见的接触性荨麻疹，只有那些原来敏感的人才会引起这类反应。其免疫性的机理包括组胺和其他血管活性物质的释放。

3. 未知机理的接触荨麻疹

这类反应的机理还不清楚，未发现免疫性或非特定介质的直接释放。

产生接触性荨麻疹的原因很多，包括食品、植物和动物制品的接触，物理因素的影响，纤维、化妆品和工业接触物等影响。

第五节　皮肤的吸附、渗透和吸收作用

化妆品的活性物和皮肤药物经皮肤的吸附、渗透和吸收作用对其功效有着直接的影响。近年来，这个问题倍受皮肤学家、化妆品化学家、药品和化妆品制造商的关注。Zatz[18~22]组织了一系列论文，论述了经皮肤吸收和渗透作用的机理和各种因素的影响。

一、经皮肤渗透和吸收作用的机理

皮肤有渗透能力和吸收作用，它不是绝对严密而无通透性的屏障，某些物质可通过表皮而被真皮吸收，并影响全身。从皮肤结构角度看，任何局部敷贴的物质绝大部分被吸附在皮肤表面，保持在基体介质内；或粘附在敷贴物的基底上。如果化合物是挥发性的，部分物质可能因蒸发而损失；表皮脱落作用也可减弱被吸附物质与角质层的亲合力。这部分敷贴的物质是不能渗透入皮肤的。

已进入角质层的物质进一步在皮肤内沉积或通过皮肤，一般认为角质层起着控制物质渗透通过脂质屏障的作用。某些物质还可通过胞间的间隙、毛囊皮脂腺、大汗腺和小汗腺导管进入皮肤。图3－1－5表示出局部敷贴物经皮肤传输的途径。

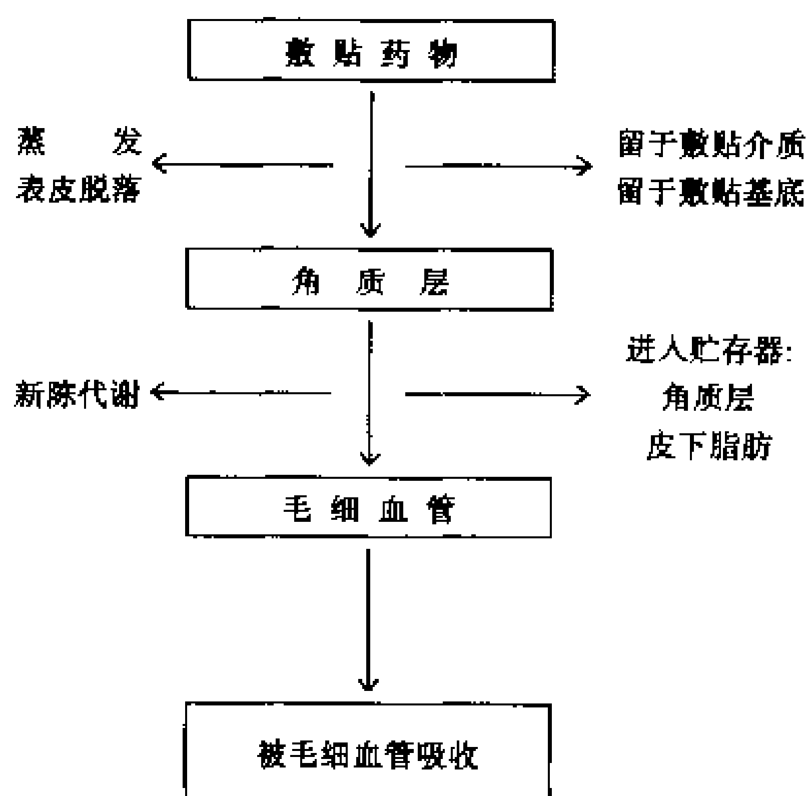


图 3－1－5　局部敷贴物经皮肤传输的途径示意图

进入皮肤的物质有三种可能的结果：

① 完全被吸收，进入皮肤的微循环。

② 与角质层或皮下脂肪结合，形成所谓贮存器，以后慢慢地释放，进入微血管。

③ 被皮肤内各种酶进行新陈代射。

进入微血管的这部分物质可被认为是系统吸收，也有部分物质渗透入皮肤内层，而不被微血管吸收，导致皮肤的其他反应。图3－1－6示出经皮肤传输过程各种因素。

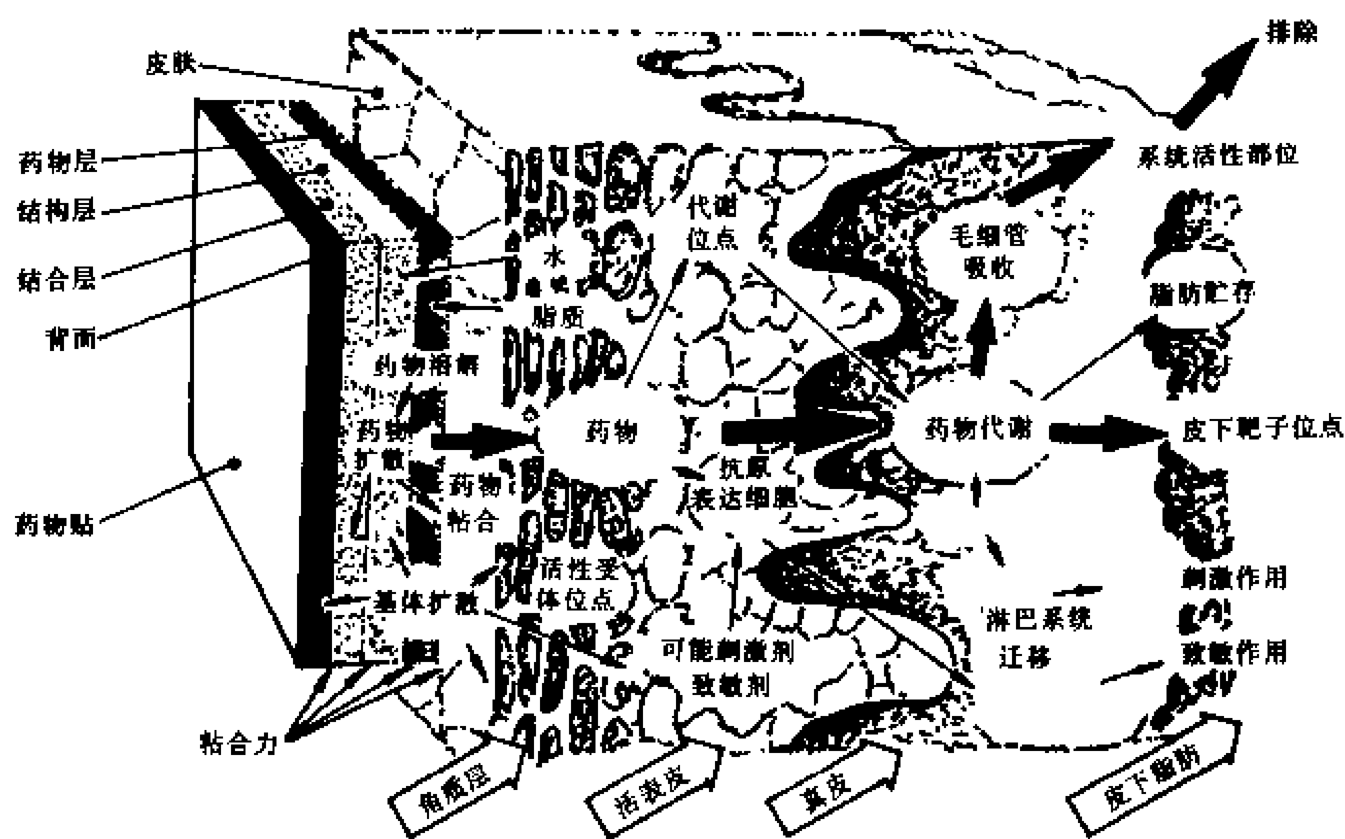


图 3－1－6　经皮肤传输过程的各种因素

二、影响皮肤渗透作用的因素

图3－1－7列出可能调节皮肤渗透作用速度和程度的各种因素。生物学的因素和外来的因素均能改变皮肤内在的性质，因而也能调节皮肤的渗透作用。皮肤内在性质对经皮肤的渗透和吸收有直接的影响。

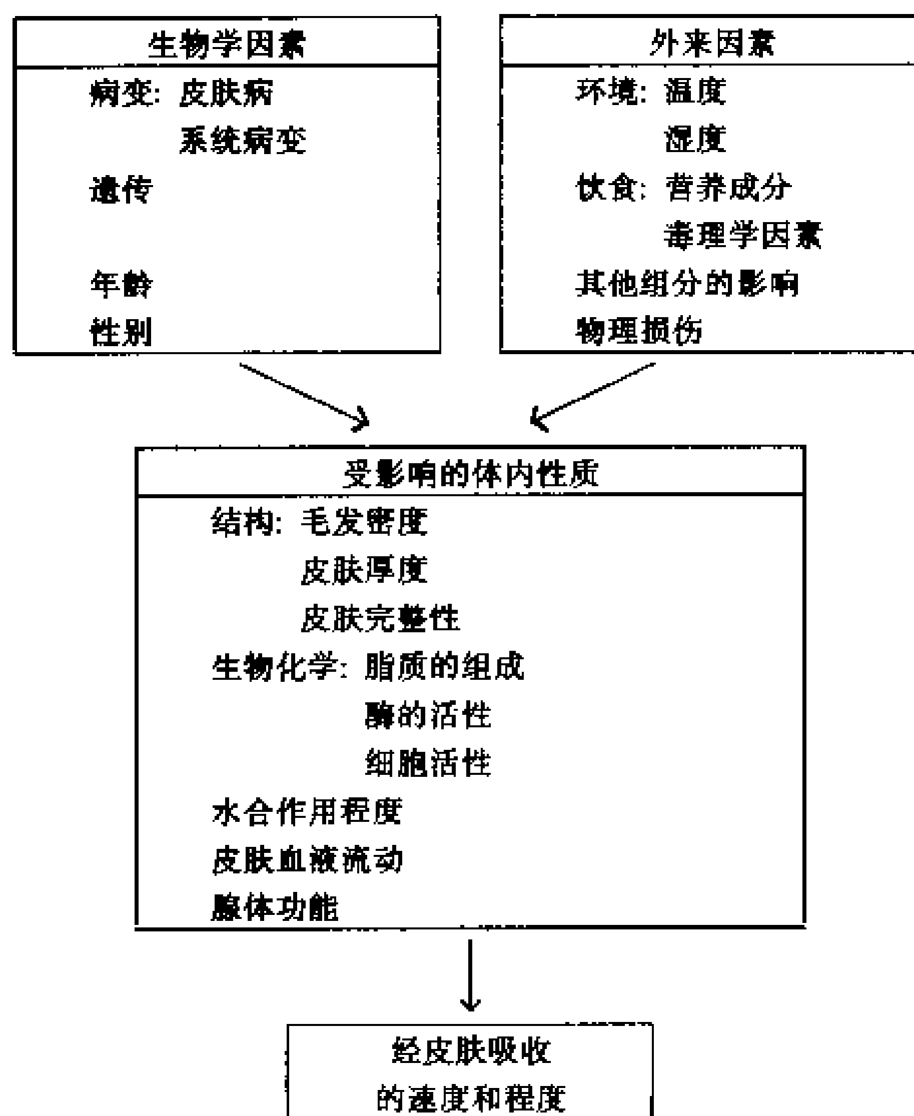


图 3－1－7　能调节经皮肤渗透作用速度和程度的各种因素

(一) 生物学的因素

生物学的因素主要包括皮肤组织结构、皮肤生理和皮肤状态。这些因素也受外来因素的影响。

1. 角质层的完整性

体外和体内试验已充分证实无损的角质层对皮肤屏障功能是很重要的。通过角质层的渗透作用一般直接地与化合物在脂质的分配系数有关。如果用胶粘带、角质剥离剂或磨去的方法除去角质层，或由于使用斑蝥素引起的水肿，都会增加化学品的渗透作用;在角质层恢复正常后，渗透作用也恢复正常。此外，尽管角质层没有完全除去，但表皮结构的改变也会导致渗透作用的增加。

皮肤病变(如牛皮癣和鳞癣等)也会引起皮肤吸收的增加。一些系统病变(如糖尿病)也会改变底层膜的结构和微血管的功能，使化学物质由皮下微血管的扩散增加。

不同部位的皮肤渗透作用差别很大，有下列的次序: 生殖器＞头部＞躯干＞爪足，不同种族、性别和年龄的皮肤厚度及结构都有差异，也会影响其渗透作用。

2. 皮肤的水合作用

皮肤的水合作用是影响皮肤吸收速度和程度的主要因素之一。这种影响对非极性分子作用较极性分子大，其次最可能的是渗透分子的扩散性增加。

水合作用也可能影响渗透分子在角质层内的分配和浓度梯度，同样也影响有效屏障层的厚度。这些参数的变化改变了角质层对不同渗透剂贮存容量的大小。此外，吸留作用可防止皮肤内部水分的蒸发，在低湿度条件下，保持角质层的水分。

3. 皮肤血液流动的影响

真皮被大量的微血管网络所充满，其功能是调节皮肤的血液流动，以响应热调节的需要。血流的大小可调节被渗透药物在皮肤内的积存量。在设计皮肤用药物时，希望在皮肤内有高的浓度，血管收缩作用减少了药物经血管吸收的消耗量，保持药物在皮肤内的浓度。皮肤血流的改变可调节皮肤对药物的吸收作用。

4. 皮肤生物化学因素的影响

表皮脂质的组成也是影响皮肤渗透性的主要因素之一。化学物质通过角质层的首要的通道是含有脂质的胞间空间。胞间介质的生物化学组成因人而异(不同种族、生活条件和气候条件)。化学物在敷贴位置上，进人脂质介质和角质层细胞的分配量决定其渗透的速度和程度。胞间脂质组成的变化可改变渗透的动力学。一些渗透增效剂的作用就是影响脂质组成。

近代临床研究已表明，皮肤新陈代谢可能是某些化学品渗透作用的重要因素。皮肤代谢的程度影响局部吸收化合物的分数。可能影响被代谢的渗入化合物的分数的因素包括: 原有药剂的渗透速度、停留时间、在表皮的新陈代谢、表面内酶类内在的活性、原药分配特性、酶类代谢作用和解剖学定位。

(二) 化学的因素

1. 渗透剂(即活性物或药物)性质

渗透剂化学结构、相对分子质量、作用位置都必须考虑。渗透剂在基体介质的分配系数也是重要的因素。表3－1－2列出一些皮肤制剂的作用部位。

表 3-1-2　一些皮肤制剂的作用部位

作用部位	产品或材料的类型
皮肤表面	肥皂、防晒剂、驱虫剂、凡士林
角质层	润肤剂、角质层剥离剂
汗管	收缩水的铝盐
活皮肤细胞	类固醇、局部麻醉剂、视黄酮
表皮底层	细胞抑制剂(例如甲氨蝶呤)
血液	皮肤药膏(例如硝酸甘油)
局部肌肉组织	水杨酸酯

2. 基体介质[23]

化妆品和药物常见的基体介质包括：乳液(包括含颜料和不含颜料的O/W型或W/O型乳液)、悬浮液、凝胶、溶液(水溶液或水－醇溶液)、物理混合物(粉末和蜡状)和气体，其中最常用的基体介质是乳液。从毒理学的角度评价，按其对经皮肤吸收的影响，可能存在下列的顺序：

乳液＞溶液或凝胶＞悬浮液＞物理混合物

其中大多数乳液为O/W乳液。在选择基体介质时，除根据需要选择剂型外，其中所含的组分对经皮肤吸收也有不同的影响，例如植物油吸收较动物脂肪少，矿物油或水不易被吸收。

3. 脂质体的作用[24]

近年来，脂质体配方已广泛用于化妆品和药物体系，以增强其传输的效率。脂质体的应用主要有如下优点：

① 脂质体与生物细胞相似，它能将水贮存在内部，而亲油性和两性的物质在膜上。这些物质可由脂质体转移至其它的膜(如皮肤)内，有利于活性物和药物经皮肤的渗透及吸收。脂质体双层能有效地渗入皮肤、其传输活性物的能力比传统基体介质强。

② 脂质体内可包覆各种制剂，如润肤剂、防晒剂，维生素，各种动植物提取液和药物。脂质体沉积在角质层内，起着贮存库的作用，有效物被逐渐地延迟释放出来。脂质体包囊是一种控制释放的体系。

③ 脂质体无毒，可生物降解，能在合理的成本条件下大量的生产。

4. 透皮促进剂

利用化学和物理方法能促进活性物和药物经皮肤的吸收作用。医学上利用离子电渗疗法(Iontophoresis)增加经皮肤的药物吸收。一些物质有助于药物透过角质层和表皮扩散，这些物质称为透皮促进剂(Transdermal enhancers)。表3－1－3列出一些透皮促进剂。这些透皮促进剂主要用于透皮释放给药系统，可添加于各种剂型的制剂。理想的透皮促进剂应具有单向和可逆地降低皮肤屏障的作用，促进药物从系统中释放，促进药物透皮吸收；安全性高，无全身毒性，无刺激、无致敏性、无光毒性和无致粉刺作用；化学性质稳定，与制剂中其它原料配伍；无药理活性、无色、无臭、无味；价廉易得。在选用时必须全面综合考虑。对溶剂[25]和表面活性剂[26,27]对皮肤渗透作用的影响的研究日益引起皮肤学家和化妆品学家的关注。

表 3-1-3　　一些常见的透皮促进剂

类　别	品种举例
高级脂肪醇	油醇、月桂醇、十六醇
高级脂肪酸	油酸、月桂酸、亚麻油酸
高级脂肪酸酯	棕榈酸异丙酯、肉豆蔻酸异丙酯、羊毛脂
萜烯	桉叶油、薄荷醇
内酰胺	十二烷基氮草酮、牻牛儿基氮草酮、法尼基氮草酮
大环酮/内酯	樟脑
烃类	壬烷
硅酮	二甲基硅氧烷
一元醇	甲醇、乙醇、异丙醇、α－没药醇
多元醇	甘油、丙二醇、PEG－400(聚乙二醇)
酚	百里酚
亚砜	二甲基亚砜(DMSO)、甲基癸基亚砜(DMS)
酰胺	*N*,*N*－二甲基甲酰胺、*N*,*N*－二乙基－*m*－甲苯甲酰胺(DEET)、*N*,*N*－二甲基乙酰胺
脲	尿素
螯合物	$EDTA-Na_2$
其他有机酸	水杨酸、乳酸
多糖	环状糊精、羟丙基－β－环状糊精
吡咯烷酮	*N*－甲基吡咯烷酮
溶剂	三氯甲烷
表面活性剂	月桂醇硫酸钠(阴离子型)、*N*,*N*－二(α－羟乙基)油酰胺(阳离子型)、己基癸基甜菜碱(两性表面活性剂)、吐温－80(非离子型)

第六节　皮肤的营养和激素的控制

和人体其他组织一样，表皮像一座生物化学工厂，不断地合成皮肤最外屏障层。它需要稳定的原料供应、能源和完成指定任务良好的环境条件，以保持其正常的结构和新陈代谢的活性。这些需要构成综合的统一体，缺乏任何一方面都会造成角质层合成的缺陷。例如，上表皮和毛囊中角化的细胞的产生和剥落，要求补充氨基酸；皮脂腺的分泌作用需要补充合成脂质的组分。这些所需的组分由体内的循环作用从体内运输至表皮。血液也将其他一些重要的组分带来，例如对皮肤结构功能有明显影响的激素。化妆品化学家最感兴趣的问题是这些涂抹在皮肤上的营养剂和激素，对皮肤结构影响的程度。

一、皮肤的营养和护理

随着皮肤生理学和组织学的发展，加深人们对皮肤组织结构，生理功能和新陈代谢过程生物化学机理的了解；对皮肤的营养和护理的概念也有了新的发展。从传统的保持皮肤的水分平衡，着重天然保湿因子NMF，发展到利用细胞间脂质等与生物体中新陈代谢

相关的母体(或称前体)、中间体或最终产品具有相同结构的天然或合成物质营养皮肤，使之保持皮的健康状态。这种称为模仿或仿生的方法已开始成为高功能的化妆品、疗效化妆品和皮肤药品重要方向。

(一) 细胞间基质组分的应用[28]

角质层的胞间基质主要由天然脂质和N－脂酰基鞘氨醇组成，此外，还含有糖蛋白、桥粒、多肽断裂的片段、活性酶、汗腺和分泌脂质产物等。这些组分对表皮脂质的新陈代谢和DNA合成都有很重要的作用。在角质细胞间隙存在的细胞外间质具有膜双层的层状结构，除保持水分外，还起着粘结角质细胞的作用。临床试验结果表明，在保持水分能力下降的皲裂皮肤上施用细胞外间质，其改善皮肤皲裂的效果远较其它传统保湿成分和油类明显。在这些细胞外间质中，效果最好的是N－脂酰基鞘氨醇(又称神经酰胺)。这对保持角质层屏障功能起着关键的作用。

(二) β－葡聚糖的应用

近年来，人们发现，糖链是继蛋白质和核酸以后在细胞表面具有传递生物信息、构成细胞形态以及维持蛋白质分子高级结构等功能的第三种机体成分，在高级生物功能的产生与调节起着独特的作用。

现今，已了解到某些来自植物的多糖是免疫系统非专一性的刺激质(即活化剂)，例如使巨噬细胞活化。Czop[29] 等人已证实巨噬细胞表面存在专门响应β－(1－3)－D葡聚糖类小分子寡糖的受体，其它一些非β(1－3)连结的多糖也显示出相似的性质。例如在日本已广泛用于癌症治疗的来自蘑菇和霉菌的多糖：蘑菇多糖(Lentinan)、云芝多糖(Krestin)和裂裥菌多糖(Schizophyllan)。最近美国FDA已批准Carrigton实验室使用其注册化合物Acemannan[30](一种由芦荟提取的β连结聚甘露糖)用于爱滋病患者的人体试验。它在到达标地细胞前是不会新陈代谢的，它与免疫系统反应，起着免疫调节剂的作用。

葡聚糖是巨噬细胞的活化剂[31]。从免疫学观点看，被活化的巨噬细胞会诱发免疫的级联放大作用，结果产生促细胞分裂素、表皮生长因子(EGF)、血管生长因子(AF)和干扰素等。在表皮底层存在郎格罕细胞，它是巨噬细胞在皮肤的代表，β－葡聚糖可使它活化，诱发其局部或系统的免疫和修复的功能。β－葡聚糖是促进伤口愈合的理想制剂。临床试验已证实0.001～0.01mg/kg体重的剂量会有很好的临床效果。现今，在高功能化妆品中使用的，具有抗衰老、防皱、可增加皮肤弹性的β－葡聚糖主要是透明质酸、燕麦和大麦提取的葡聚糖[32]、酿酒酵母细胞壁提取的β－葡聚糖和芦荟提取的聚甘露糖等。

(三) 多肽生长因子的应用[33]

表皮生长因子(EGF)是第一个被分离和表征的多肽生长因子。它可与特定传递膜的受体结合，并使其活化。表皮的外胚层和中胚层均有EGF受体(EGFR)存在。近年来，除EGF，还发现能EGFR结合的、结构相关的生长因子——转移生长因子－α(TGF－α)。TGF－α对表皮内组织的平衡很重要。这类生长因子都是表皮促细胞分裂剂。

另一类皮肤生理学最重要的生长因子是转移生长因子－β(TGF－β_s)。TGF－β_s能抑制正生长因子(如EGF和TGF－α)的刺激作用。然而，这种抑制作用是可逆的，它只是起协同作用，不会直接导致角蛋白细胞的最终分裂。在保持表皮细胞的增殖和分裂、真皮合适的支撑功能、皮肤再生和修复过程，这些生长因子是极其重要的。

(四) 生物产物母体的应用[7,10,34]

Rroserpo等人认为一些具有生物活性的动植物连结组织、细胞浆和细胞核的提取物多为新陈代谢过程的最终产物，一般是生物大分子。这些大分子不能或较难于渗透入皮肤和参与人体表皮各种生物化学过程，因此，其活性很低，甚至为零。如果利用生物产物母体(或称前体)，这类小分子能渗透入人体表皮，并可能参与其中的生物化学过程，这样作用的功效会更好。

金合欢醇及其衍生物、泛酸及其衍生物是对皮肤有作用的真正的生物活化剂。金合欢醇广泛存在于很多精油中(如玫瑰油、金合欢油、芸香、铃兰和西洋丁香等)。在动物体内金合欢醇参与甾醇的生物合成，并作为过程中间产物。又如两分子的金合欢醇焦磷酸酯缩合产生角鲨烯(天然保湿因子的重要成分)。泛酸也是与皮肤特性有关的一种天然产物，它属维生素B族，形成辅酶A的主要功能组分，辅酶A是人体内很多生物化学过程的一种重要辅酶。生物产物母体及其混合物的应用也是发展高效的活性护肤制品一种新的有效途径。

(五) 活性氧自由基抑制剂的应用[35]

近年来，大量临床试验已证实活性氧自由基(ROS)对皮肤的脂质和蛋白质的损害作用。离子和低能辐射产生的自由基是皮肤老化的主要原因之一。ROS包括单重态的氧($^1O_2$)、超氧化物自由基($HO_2^{\cdot}$或$O_2^{\cdot}$)、过氧化氢(H_2O_2)和羟自由基($HO^{\cdot}$)。研究和解决在皮肤内和皮肤上的氧化反应的机理和ROS的防止或抑制已成为发展抗衰老的护肤产品较关键的问题。

目前使用的活性氧自由基抑制剂(或称清除剂)包括：超氧化物歧化酶(SOD)、α－生育酚、辅酶Q、抗坏血酸和维生素A棕榈酸酯等。其它具有抗ROS作用的化合物，如谷胱甘肽过氧化物酶、谷胱甘酞还原酶、过氧化氢酶、脱氢抗坏血酸、泛硫乙胺等。

(六) 维生素护肤作用[36]

实验室和临床研究已表明，局部敷用维生素有助于延缓各种皮肤病变，特别有助于阻止与衰老有关的某些变性变化，例如干和鳞片状皮肤、皱纹的形成。化妆品中最常应用的维生素是维生素E和A、泛醇(维生素原B_5)和它们的衍生物。这些维生素是功能添加剂，可渗透入皮肤(泛醇和维生素E可渗入头发和指甲)，适量使用，是安全和无副作用。

1. 维生素A

维生素A被看作"正常化因子"，不仅是皮肤正常发展所必须的，而且，也是骨、腺、牙齿、指甲和头发生长和保持正常状态所需要的。维生素A可通过皮肤吸收、有助于保持皮肤柔软和丰满，改善皮肤保持水分的功能。

缺乏维生素A最突出的症状是上皮层的改变，上皮层明显地萎缩，底层细胞增生和新生细胞分裂成角质化上皮层。长期缺乏维生素A将会引起如毛囊状的类粉刺黑头，皮脂腺被堵塞，皮脂流动受到限制，使头发变脆、难于梳理和无光泽。局部敷贴维生素A会刺激皮肤有丝分裂和新陈代谢。

维生素A衍生物系列包括维生素A(视黄醇)、维生素A醋酸和棕榈酸酯、维生素A酸(视黄酸)。调节皮肤生长最有效的物质是视黄酸。一般，维生素A主要是以维生素A棕榈酸酯的形式使用，它的稳定性较好，易于加入介质。已证实：皮肤制剂实际上能把维生素A转变为视黄酸。

维生素A的母体β－胡萝卜素可防止UV辐射引起的皮肤损伤、脱水和过氧化作用。

2. 维生素原B_5——泛醇

泛醇是具有生物活性泛酸的醇类同类物。当局部敷贴时，泛醇转变为泛酸、泛酸是人体中重要的辅酶－A合成的原料。辅酶－A是保持表皮组织正常功能所需的，它是健康皮肤的天然成分。

缺乏泛酸的皮肤症状是角化、失色素和脱皮。局部敷贴α－泛醇可加速皮肤再生和治愈伤口。α－泛醇是极好的皮肤滋润剂。

3. 维生素C(l－抗坏血酸)

维生素C起着生物辅助因子和抗氧化剂的作用。它可阻滞UV辐射对皮肤的伤害。局部使用维生素C治疗，对减少UV诱发外伤和其他皮肤病变有预防作用。它一般与维生素E一起使用。

4. 维生素E[37]

维生素E是化妆品中应用最广的维生素。它的生物学活性表现在它具有抗氧化剂和自由基清除剂的作用。并能防止UV引起的光老化。有关维生素E的作用详见第二篇第十一章第一节。

(七) 蛋白质、胶原和氨基酸

严重缺乏蛋白质会引起恶性营养不良症，皮肤出现起皱、易脱落；正常黑发会变浅棕色或红色，再变成灰色，头发生长变慢，再生百分率下降和毛囊变小。

胶原和氨基酸是蛋白质降解的产物。表皮和头发含有一般活组织中存在的22种氨基酸的大多数组分，个别的氨基酸的含量较高，如精氨酸、赖氨酸与组氨酸。用作皮肤营养成分的主要是一些相对分子质量不很大的胶原和氨基酸混合物。

(八) 必需的脂肪酸(EFA)

人体必需某些长碳链的不饱和脂肪酸，如Δ－亚油酸和花生酸等。它们是细胞膜脂蛋白内磷脂所需的组分，也是保持皮肤屏障作用完整性的不可缺少的组分。缺乏EFA，则皮肤脱落，水分损失增加，头发脱落和颜色变浅，头皮发炎等。EFA可由食用或经皮肤得以补充，其主要来源是天然油类。

二、激素的控制

类固醇类激素［如雌(甾)激素、雄性激素、皮质甾类激素］对皮肤有较大的影响。此外，大脑垂体蛋白质或多肽激素对皮肤结构也有影响，直接增加它们对类固醇类激素的响应。

1. 雄性激素

它是由睾丸和肾上腺分泌的显示男性第二性特征的激素，在青春期，雄性激素分泌旺盛。女性也会由肾上腺和卵巢分泌一些雄性激素。雄性激素在身体外露部分和面部产生毛囊，生出粗的恒久毛。雄性激素明显地刺激皮脂腺的分泌，增加脂质合成。雄性激素分泌过盛也是导致粉刺的可能原因。

2. 雌(甾)激素

雌(甾)激素是女性卵巢分泌的激素，其正常分泌和平衡对女性皮肤健康有影响。曾有

证据显示，在老人背上局部敷贴雌(甾)激素的油膏，可增加表皮细胞的大小和加重皮肤底层波浪形结构。在药用时，它可抑制男性皮脂腺活性。

3. 反雄性激素

它是一类对抗雄性激素的合成类固醇或其它化合物。反雄性激素类固醇，如17α－甲基－β－去甲睾酮和去乙酰环丙氯地孕酮，是睾酮刺激皮脂分泌的抑制剂，可部分抑制细胞分裂和胞内脂质的合成。口服乙酰环丙氯地孕酮可用于处理女性多毛症和粉刺，以及妇女扩散性脱发等。

4. 皮质类甾醇

肾上腺皮质类甾醇激素，如可的松及其同系物已广泛的用于皮肤药物，治疗炎症、致敏性皮肤过敏、湿疹和牛皮癣等。然而，长期使用这类高效的化合物可能引起表皮和真皮萎缩性的变化，系统吸收不良作用；特别是对于婴儿，可能抑制促肾上腺激素的产生和肾上腺的天然功能。实验已证明，皮质类甾醇可减少炎症患处毛细血管血的流量，减少表皮的有丝分裂和表皮或皮肤的厚度。

5. 大脑垂体激素

一些大脑垂体激素对皮肤有直接的作用，已证实：一些多肽影响色素沉积作用，因而称其为刺激黑色素细胞激素(MSH)。由猪大脑垂体分离出来的两种这类多肽：有13个氨基酸残基的α－MSH和18个氨基酸残基的β－MSH。人体不产生α－MSH。现今尚不能确定活性的黑色素激素是β－MSH，或是具有β－MSH顺序的含91个氨基酸的脂(肪)酸释放的激素。

综上所述，各种激素经口服或皮肤吸收都对皮肤结构、新陈代谢和皮肤衰老有很大的影响。在考虑皮肤护理和皮肤病治疗时，都必须加以注意。激素在化妆品中的应用较少，使用时也需慎重。

参考文献

〔1〕 NA Monterio－Rivere, Comparative anatomy, physiology and biochemistry of mammallian skin, in Fundamentals and Methods of Dermal and Ocular Toxicology, DW Hobson ed, Caldwell, NJ; The Telford Press (1990)

〔2〕 Montagna, W and Parakkal, P.F., The structure and Function of Skin, 3rd Edn. Academic Press, New York (1974)

〔3〕 Wilkinson, J.B. and Moore, R.J., Harry's Cosmeticology, 7th Edn, Chemical Publishing Company, Inc., New York. 1982, pp.3～49

〔4〕 Williams, D.F. and Schmitt, W.H., Chemistry and Technology of the Cosmetic and Toiletries Industry, Blackie Acadmic & Professional, London, 1992, pp.99～102

〔5〕 Jass, H.E. and Elias, P.M., The Living stratum Corneum: Implication for Cosmetic Formulation, Cosmetic & Toiletries, Vol.106, No.10,47～53(1991)

〔6〕 Petersen, R.D., Ceramides－Key Components for skin Protection, Cosmetics & Toiletris, Vol.107, No.2,45～49(1992)

〔7〕 Rieger, M., Skin Constituents as Cosmetic Ingredients, Cosmetics & Toiletries, *Vol.107*. No.11, 85～94(1992)

〔8〕 Downing, D.T., Lipids: Their Role in Epidermal structure and Function, Cosmetics & Toiletries, Vol. 106, No,12, 63－69(1991)
〔9〕 Brown, K.C. et al., Melanins: Hair Dyes for the Future, Cosmetics & Toiletries, Vol.109, No.12, 59～64(1994)
〔10〕 Muller, A., Two Tyrosine－Based Suntan Activators, Cosmetics & Toiletries, Vol, 107, No.10, 125～132(1992)
〔11〕 Maibach H.I. et al., Racial and Skill Color Differences in Skin Sensititivity: Implications for Skin Care Products, Cosmetics & Toiletries, Vol.105,No.2, 35～36(1990)
〔12〕 Hood, H.L. et al., Racial Differences in Epidermal structure and Functions, Cosmetics & Toiletries, Vol.107,No,7. 47～48(1992)
〔13〕 Rieger, M.M., The Merits of Melanin, Cosmetics & Toiletries, Vol. 107,No.5, 41～42(1992)
〔14〕 Rieger, M.M., Melanin: Its Role in Human Photoprotection, Cosmetics & Toiletries, Vol.109,No,6. 17(1994)
〔15〕 Jimbow, K. et al, in Physiology, Biochemistry, and Molecular Biology of the Skin, Goldsmith, L.A., ed, 2nd Edition, New York, Oxford press (1991)
〔16〕 Pathak, M.A., Intrinsic Photoprotection in Human skin, in Sunscreens, Lowe, N.J. et al, eds, New York, Marcel Dekker, 1990, pp.73～83
〔17〕 Nater, J.P. et al, Unwanted Effects of Cosmetics and Drugs Use in Dermatology, Elsevier, Amsterdam, 1985
〔18〕 Zatz, J.L., Scratching the Surface: Skin Permeation, Cosmetics & Toiletries, Vol.5,No.8, 39～50(1990)
〔19〕 Cleary, G.W., Transdermal Drug Delivery, Cosmetics & Toiletries, Vol.106,No.5, 97～109(1991)
〔20〕 Riviere, J.E., Biological Factors in Absorption and Permeation, Cosmetics & Toiletries, Vol.105,No.10, 85～93(1990)
〔21〕 Rieger M.M., Factors Affecting Sorption of Topically Applied Substances, Cosmetic & Toiletries, Vol.106,No.1, 127～140(1991)
〔22〕 Jackson, E.M., Toxicological Aspects of Percutaneous Absorption, Cosmetics & Toiletries, Vol.105,No.9, 135～147(1990)
〔23〕 Zatz, J.Z., Enhancing skin Penatration of Actives with The Vehicle, Cosmetics & Toiletries, Vol.109,No.9, 27～36(1994)
〔24〕 Egbaria, K. et al, Topical Application of Liposomal Preparation, Cosmetics & Toiletries, Vol.106,No.3, 79～93(1991)
〔25〕 Zatz, J.L., Modification of Skin Permeation by Solvents, Cosmetic & Toiletries, Vol.106,No.2, 91～98(1991)
〔26〕 Zatz, J.L., Modification of Skin Permeation by Sufactants, Cosmetics & Toiletries, Vol. 106,No.7, 89～94(1991)
〔27〕 Rieger, M. Surfactant Interactions with Skin, Cosmetics & Toiletries, Vol.110,No.4, 31～50(1995)
〔28〕 Peterson, R.D., Ceramides: Key Components for Skin Protection, Cosmetics & Toiletries, Vol.107,No.2, 45～49(1992)
〔29〕 Czop, JK. et al, J Exp Med, 173, 1511～1520 (1991)
〔30〕 Mayward, B., The Journal of The International Aloe Science Council, I(I), 1(1994)

〔 31 〕 Mansell, P.W.A., Polysacchaides in Skin Care, Cosmetics & Toiletries, Vol.109,No.9, 67～72(1994)
〔 32 〕 Paton, D. et al, Oats: Chemistry, Technology and Potential Use in the Cosmetics Industry, Cosmetics & Toiletries, Vol.101,No.3, 63～70(1995)
〔 33 〕 Glick, A.B. et al, Regulation Normal Skin Function by Polypeptide Growth Factors, Cosmetics & Toiletries, Vol.109,No.7, 55～60(1994)
〔 34 〕 Proserpio, G. et al, A New Road for Functional Cosmetics: Biological Precursos, Cosmetics & Toileties, Vol.105,No.10, 67～70(1990)
〔 35 〕 Rieger, M.M., Oxidative Reactions in and on Skin Mechanism and Prevention, Cosmetics & Toiletries, Vol.108,No.12, 43～56(1993)
〔 36 〕 Bernard. I., Vitamins and the Skin, Cosmetics & Toiletries, Vol.108,No.12, 79～94(1993)
〔 37 〕 Mayer, P. et al, The Effects of Vitamin E on the Skin, Cosmetics & Toiletries, Vol.108, No.2, 99～109(1993)

第二章　清洁皮肤用化妆品

皮肤护理包括皮肤的清洁、整肤、调理、营养和美容等方面。清洁皮肤不仅是保持肌肤卫生健康所不可缺少的过程，同时，也是皮肤护理的基础。皮肤的调理和美容需要建立在卫生健康的皮肤上。传统清洁皮肤的方法是用香皂洗涤皮肤，随着对皮肤生理学研究和化妆品工业的发展，清洁皮肤用化妆品发展得很快，并已成为护肤品中很重要的组成部分。

第一节　清洁皮肤用化妆品概述

一、清洁皮肤用化妆品使用目的及其功能

人体皮肤在正常的生理状态下，经常分泌一层极薄的皮脂，以保持肌肤光腻、润滑。为了保持皮肤健康和良好的外观，需要经常清除皮肤上的污物、皮脂、其它分泌物、死的细胞和外皮，以及美容化妆品的残留物。若不清除皮肤上的皮脂分泌物，则它与空气中尘埃混合，并与空气中的氧接触而被氧化酸败，随之，空气中的微生物进入繁殖，加速污物的分解和腐败，甚至发生臭味，这样，皮肤的生理作用可能受到阻碍而产生各种皮肤疾病。使用清洁皮肤用化妆品的目的是为了保持皮肤的卫生健康。它已成为人类生活中不可缺少的生活必需品。一些发达国家已将清洁皮肤用化妆品列为非奢侈用品，不再付以重税。

清洁皮肤时，清洗的对象物(即基质)为人体皮肤，因此，与通常的洗涤、清洗不同，若单纯地除去污垢，只要求提高洗净能力;但由于清洗的对象是有生命力的皮肤，所以，脱脂力不能太强。即必须考虑到人体皮肤的生理作用，应在尽可能不影响皮肤生理作用的条件下有效地清除皮肤上的脏污物，使安全和效率结合起来考虑问题。近年来，清洁皮肤用化妆品更加着重于温和和安全性，把洁肤和护理结合。Celleno等人[1,2]曾讨论了清洁皮肤用化妆品引起的皮肤学方面的问题，如脱皮，pH值变化、皮肤微生物菌群的改变、角质层的改变、脱水和增加经皮肤的水分损失、刺激性和致敏作用等。这些都是设计清洁皮肤用化妆品所必须注意的问题。

二、清洁皮肤用化妆品的分类

根据物理性质、化学组成和功能考虑，清洁皮肤用化妆品可分成表3－2－1所列的各类。各类制品有不同的功能，在特定条件和不同清洁对象时，各类制品有其各自的优点，没有一类制品是万能的。大多数消费者都是根据其习惯和使用条件选用不同的皮肤清洁剂。

污垢的来源不同，可分为油溶性、水溶性和不溶性的污垢。油溶性污垢主要为皮脂、润肤剂的残留物和防水美容化妆品，这类污垢最好使用亲油性强的皮肤清洁剂、水溶性污垢包括化妆品残留物、亲水性润肤剂、可溶性皮肤分泌物和污垢，这类污垢最适宜使用亲水性的皮肤清洁剂。不溶性的污垢为死的细胞、美容化妆品的颜料，或使用硬水时沉淀的金

表 3-2-1 清洁皮肤用化妆品分类

← 对皮肤较温和			对皮肤较刺激 →			
← 润滑和保湿作用			起泡和收敛作用 →			
← 亲油性			亲水性 →			
矿物油、植物油、凡士林	W/O型膏霜和乳液	不起泡的O/W型膏霜和乳液	加脂香皂、温和洗面膏和乳液(起泡)	加脂皂	水/乙醇收缩水和爽肤水	肥皂、洗洁精
中性	中性	弱酸-中性-弱碱性	弱碱性-中性	弱碱性-中性	弱酸-中性	碱性
加脂	加脂	弱加脂	弱脱脂	脱脂	弱脱脂和收敛作用	强脱脂

属皂。

三、皮肤清洁剂去污作用的机理

按照皮肤清洁剂的化学组成和亲水-亲油性质，大体可分为两种类型，其去污作用的机理也不相同(图3-2-1)。一种是以肥皂或其他表面活性剂为主体的表面活性剂型;另一种是以油性成分和保湿剂、酒精和水等溶剂作用的溶剂型。

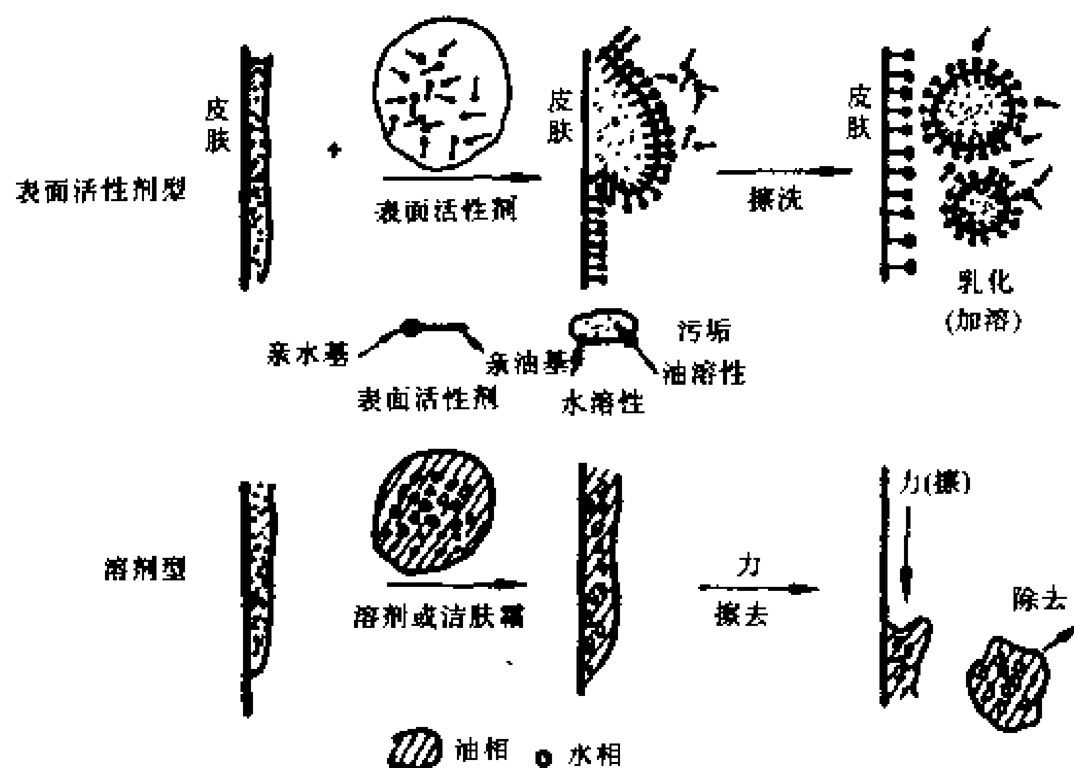


图 3-2-1 皮肤清洁剂的去污机理

表面活性剂型产品是以洗掉混杂着油污和水溶性污垢等一般污垢为对象，使用范围很广。由于脱脂力较强，适用于油性皮肤。溶剂型产品是用于洗掉油性的污物，如美容化妆品残留物和皮肤毛孔的油性分泌物残留物等，在洗净过程中不发生脱脂作用，适用于干性皮肤，收缩水和爽肤水属于溶剂型产品。不起泡的O/W型洗面膏霜和乳液介乎两种类型之间，两种因素都会起作用，因此，它们较为通用，颇受消费者欢迎。

第二节　清洁皮肤用化妆品各论

一、无水清洁霜和油剂

无水清洁霜是一类全油性组分混合而制成的产品，主要含有白矿油、凡士林、羊毛脂、植物油和一些酯类等，这类不干性皮肤清洁剂主要用于除去面部或颈部的防水性美容化妆品和油溶性污垢（如卸妆油膏，Make－UpRemover）。无水清洁霜的缺点是不容易清洗，常常外观也较差。近年来，在一些较新的无水清洁霜中，添加中等至高含量的酯类或温和的油溶油表面活性剂，使其油腻性减少，肤感更舒适，有时也较易清洗。此外，有些配方制成凝胶制品，易于分散，可用纸巾擦除。

这类产品要求涂于皮肤后易熔化和变软，易于分散和擦除。其制造工艺较简单，只需将全部组分在室温或加热情况下混合均匀即可。下面介绍几例配方（含量均以质量分数计）：

配方3－2－1　无水洁肤油[4]	（质量分数/%）
癸酸/辛酸三甘酸酯	12.0
PEG－400二月桂酸酯	6.0
白矿油	82.0

配方3－2－2卸妆油[4]	（质量分数/%）
聚醚（Pluronic L 121）	1.0
棕榈酸异丙酯（IPP）	35.0
白矿油	64.0
香精、着色剂、防腐剂、抗氧化剂	适量

配方3－2－3卸妆油[5]	（质量分数/%）
红花油	46.00
肉豆蔻酸异十六醇酯	10.00
棕榈酸异丙酯（IPP）	25.00
白矿油	15.00
聚氧乙烯单硬脂酸酯	4.00
香精	适量

配方3－2－4卸妆油膏[6]	（质量分数/%）
蓖麻油	57.00
月桂醇	20.00
聚氧乙烯月桂醇醚异硬脂酸酯	20.00
乙醇	3.00

配方3－2－5卸装油[7]	（质量分数/%）
聚氧乙烯十三（烷）酸酯钠盐	10.00
十聚甘油月桂酸酯	2.00
矿物油	20.00
甘油三（2－乙基己酸）酯	68.00

配方3－2－6　无水洁肤油[1]	（质量分数/%）				
	1	2	3	4	5
地蜡（Ceresin，64℃）	—	20	6	10	—
地蜡（Ozokerite，73℃）		—	8	10	—
巴西棕榈蜡（Carnauba）	—	—	—	—	15
凡士林（50/55℃）	25	8	6	—	—
白矿油	57	72	80	80	—
白蜡（57℃）	18	—	—		—
肉豆蔻酸异丙酯	—	—	—	—	85
香精、抗氧化剂、着色剂	适量				

近年来，一些精制酯类开始应用于高档无水皮肤清洁剂中，特别是一些带支链的酯类，它们透气性好、溶解力强、熔点低、滑润性好、不油腻、肤感好，例如己二酸二异丙酯、亚油酸异丙酯油酸异癸酯、棕榈酸2－乙基己酯、异十六醇硬脂酸酯、12－羟基硬脂酸辛酯、十六－十八醇辛酸酯和辛酸/癸酸三甘油酯等。

二、W/O型清洁霜和乳液

冷霜是典型的W/O型清洁霜。公元100～200年间已开始利用蜂蜡、橄榄油和玫瑰水

制造冷霜。直至19世纪，开始使用矿物油代替容易腐败的植物油，并添加硼砂使乳液稳定，蜂蜡－硼砂体系长期以来成为冷霜主要的乳化剂体系。1905年美国已把冷霜列入美国药典(USPXVⅢ)(配方3－2－7)。

配方3－2－7　　典型冷霜配方(USPXVⅢ)

蜂蜡	12.0(质量分数/%)	硼砂	0.5
白矿油	56.0	玫瑰水	19.0
鲸蜡	12.5		

近年来，一些新的W/O型乳化剂、精制蜂蜡、合成蜂蜡、蜂蜡衍生物和其他合成或天然蜡类也已开始应用于W/O型乳化体系。

(一) 蜂蜡－硼砂乳化体系W/O型清洁霜

蜂蜡是最古老的化妆品的原料之一，但蜂蜡仍然是当今很多化妆品的关键组分。主要利用其乳化作用和稠度调节的性质。蜂蜡中的蜡酸与硼砂反应生成的蜡酸皂作为主要的乳化剂;游离蜡酸和羟基棕榈酸蜡醇酯作为辅助乳化剂，构成完整的乳化体系。蜂蜡－硼砂体系可单独使用，也可与其他乳化剂配合使用。蜂蜡很少会使皮肤产生过敏，而能使皮肤柔软和富有弹性，此外，还含有天然抗菌剂、防霉剂和抗氧化剂。迄今为止，蜂蜡替代物只能代替其部分的功能，因而，蜂蜡仍然是现代化妆品重要的原料之一。

蜂蜡有两方面的缺点。首先，蜂蜡具有特别的气味，必须添加适当的香精掩盖其气味，其次，蜂蜡是一种天然产物，其质量和组分随原料的来源和收成季节的变化而有所变化。近年来，分离和合成技术的发展为化妆品工业提供了精制蜂蜡、合成蜂蜡［如Synchrowax BB4～6］和聚乙二醇蜂蜡(PG－2 Beewax)[8]。PG－2蜂蜡可用作稠度调节剂、油性胶凝剂，它对颜料和不溶物有分散作用，因而，又重新引起了化妆品化学家对蜂蜡的兴趣。

在一般冷霜中，蜂蜡的含量质量分数为5%～6%，硼砂的添加量为蜂蜡量的5%～6%，这取决于蜂蜡的酸值和是否存在其他酸性组分，蜂蜡与硼砂比值很少小于10：1，通常为16：1。若硼砂量不足，则制得膏霜或乳液无光泽、粗糙、不稳定;硼砂过量，会有针状硼酸或硼砂析出。

配方3－2－8　　蜂蜡－硼砂乳化体系清洁霜(W/O)(质量分数/%)[8]

	1	2	3
蜂蜡	5.0	16.0	12.0
白矿油	45.0	50.0	—
白蜡	10.0	—	—
硼砂	0.2	0.8	0.5
微晶蜡	7.0		-
鲸蜡	-	-	12.5
芝麻油	—	—	40.0
香精、防腐剂抗氧化剂	适量	适量	适量
去离子水	32.8	33.2	35.0

蜂蜡－硼砂乳化体系可生成W/O型和O/W型的膏霜，影响体系类型的因素包括油水比例、被皂化的蜂蜡份额、膏霜组分(所需的HLB值)和温度。根据蜂蜡－白矿油－水三元体系的结果，在用硼砂使蜂蜡完全中和的情况下，水的质量分数低于45％时，形成W/O型膏霜。在实际配方中，临界值可能低于45％。

配方3-2-9　　蜂蜡－硼砂乳化体系清洁霜(W/O)(质量分数/％)[10]

	1	2	3	4	5	6
蜂蜡	8.0	10.0	8.0	10.2	4.0	12.0
白矿油	49.0	57.0	56.0	54.0	39.8	50.25
白蜡	7.0	—	10.0	—	12.0	—
十六醇	1.0	—	—	—	—	—
鲸蜡醇	—	2.0	—	—	—	5.00
地蜡	—	—		10.0	—	5.00
凡士林	—	—	—	—	12.0	—
羊毛脂	—	—	—	—	—	2.00
硼砂	0.4	0.7	0.6	0.8	0.2	0.75
去离子去	34.6	30.3	25.4	25.0	32.0	25.00
香精、防腐剂、抗氧化剂			适量			

(二) 其他乳化体系W/O型清洁霜

制备W/O型清洁霜还可使用一些非离子表面活性剂作为乳化体系，有时添加小量的蜂蜡作为稠度调节剂。

配方3-2-10　　非离子型乳化剂W/O型清洁霜(质量分数/％)[9]

	1	2	3	4
凡士林	31.0	35.0	35.0	5.00
白矿油	20.0	15.0	15.0	15.00
白蜡	7.0	5.0	5.0	—
羊毛脂	3.0	3.0	1.0	—
地蜡	—	5.0	5.0	3.00
失水山梨酸倍半油酸酯	4.0	4.0	2.0	1.20
山梨醇(70％溶液)	2.5	2.5	2.5	—
硫酸镁	0.2	0.2	0.2	—
POE－20山梨醇羊毛脂衍生物 (Atlas－G－1425)	—	—	4.0	—
POE－30山梨醇四油酸酯 (Rheodo/430)	—	—	—	0.80
油酸单甘油酯(Excel/O－95)	—	—	—	3.00
十六醇	—	—	-	0.60
十八醇	—	—	—	0.40
蜂蜡	—	—	—	3.00
棕榈酸异丙酯	-	—	—	8.00
辛基十二烷醇肉豆蔻酸酯	—	—	—	10.00
辛基十二烷醇油酸酯	—	—	—	2.00
丙二醇	.	—	—	5.00
去离子水	32.3	30.3	30.3	43.00
香精、防腐剂、抗氧化剂		适量		

配方3-2-11　　W/O型清洁霜(质量分数/%)

PEG-22/癸基乙二醇共聚物	4	混合对羟基苯甲酸酯(Nipasteril 30K)	0.2
羟基二十八醇羟基硬脂酸酯	14	去离子水	40.6
肉豆蔻酸异丙酯	5	香精	0.2
白矿油	36		

配方3-2-12　　W/O型洁肤乳液[4](质量分数/%)

	1	2
白矿油	30.0	15.0
油醇醚-3(Volpo 3)	3.0	—
PPG-5十六醇醚(Polychol 5)	1.0	—
脂肪酸单和双甘油酯(Arlacel 186)	—	3.0
山梨醇(70%)	—	27.0
地蜡(64℃)	—	0.2
蜂蜡	—	0.2
凡士林(43/48℃)	—	3.0
吐温-80	—	1.0
甘油	4.0	—
去离子水	62.0	50.6
香精、防腐剂	适量	

配方3-2-13　　W/O型洁肤乳液[4](质量分数/%)

	1	2
白矿油	14	15
肉豆蔻酸异丙酯	6	5
油醇醚-10磷酸酯(Crodafos N-10)	—	3
油醇醚-3(Volpo 3)	—	3
PPG-15十六醇醚(Polychol 15)	25	—
油醇醚-10(Volpo 10)	—	9
聚乙二醇(PEG-200)	5	20
去离子水	50	45
香精、防腐剂	适量	

三、O/W型清洁霜和乳液

O/W型清洁霜和乳液是一类含油量中等的轻型的洁肤制品。近年来很流行，也受消费者欢迎。一般洗面奶多属这种类型的制品。这类制品种类繁多，可满足各种不同类型消费者的需要。作为一种品质优良的清洁霜和乳液应具备如下的性质：

① 作为化妆品，应是稳定的，并具有良好的外观和体质。

② 涂于皮肤上，应融化或变软。

③ 应在皮肤上易于分散，不会过于拖沓，不应感到油腻。水分蒸发后，残留物不应变粘。

④ 对皮肤和毛孔的作用应是将其污垢乳化或溶解，而不是被皮肤所吸收。

⑤ 使用后应在皮肤上留下一层薄的护肤膜，不会造成脱脂。

⑥ 对皮肤作用温和，不会引起刺激和致敏作用，可长期安全使用。

O/W型清洁霜和乳液种类繁多，现按照其组成和功能分别作介绍。

(一) 蜂蜡-硼砂乳化体系的O/W型膏霜和乳液

蜂蜡-硼砂乳化体系也可用作O/W型膏霜和乳液的乳化剂，该体系的特性详见上述有关部分。蜂蜡含量一般小于10%，它常与其它乳化剂配合使用，有时为了降低油腻感、增加其稳定性，可添加少量的天然或合成的水溶性聚合物来调节其粘稠度和触变性。近年来，由于对蜂蜡微量活性成分研究的发展、精制技术的革新和新衍生物的开发，使蜂蜡的应用又重新引起化妆学家的注意。

配方3-2-14　　蜂蜡-硼砂乳化体系的O/W型清洁膏霜(质量分数/%)[11]

	1	2
蜂蜡	8.0	10.0
白矿油	49.0	20.0
白蜡	7.0	--
十六醇	1.0	
PEG-15椰子油基胺 (Ethomeen C/25)	1.0	--
羊毛脂	—	3.0
氢化植物油		25.0
硼砂	0.4	0.7
司盘-60	—	5.0
吐温-60		2.0
聚丙烯酸树脂(Carbomer 934)	0.2	—
去离子水	33.4	34.3

配方3-2-15　　蜂蜡-硼砂乳化体系的O/W清洁乳液[11] (质量分数/%)

羊毛脂	2.70	司盘-60	3.50
白矿油	40.00	吐温-60	2.90
蜂蜡	5.50	丙二醇	4.00
棕榈酸异丙酯	5.00	硼砂	0.10
硬脂酸单甘油脂	0.30	去离子水	36.00

(二) 三乙醇胺-硬脂酸乳化体系O/W型清洁膏霜和乳液

三乙醇胺和硬脂酸反应形成三乙醇胺皂是很流行的O/W型乳化剂。它在通用型的洗面奶中普遍使用，也能与大多数其它类型的乳化剂(阴离子型和非离子型)配伍使用。

配方3-2-16　　三乙醇胺-硬脂酸乳化体系O/W型清洁霜(质量分数/%)

	1[4]	2[4]	3[9]	4[9]	5[9]
硬脂酸	15.0	14	10.0	13.5	4.0
羊毛脂	4.0	4	·	—	—
矿物油	25.0	28	30.0	29.0	—
角鲨烷	--	—		—	28.0
硅铝酸镁(Veegum)	—	5	—	—	—
聚丙烯酸树脂(Carbomer 934)	—	—	0.5	—	—
海藻酸钠	—	—	·	1.8	--
三乙醇胺(TEA)	1.9	3	2.0	1.8	1.0
甘油	5.0	5	—	2.0	1.0
去离子水	49.1	41	57.5	51.9	66.0
香精、防腐剂			适量		

配方3-2-17　　三乙醇胺-硬脂酸乳化体系O/W乳液(质量分数/%)

	1[11]	2[11]	3[12]	4[13]
硬脂酸	2.00	3.0	1.00	7.00
白矿油	15.00	25.0	10.00	—
白矿油+羊毛醇(Amerchol L101)	3.00	·	--	
乙酰化羊毛醇乙酸酯	2.00		···	—
硬脂酸单甘油酯	2.50	3.0	–	—
硬脂酸单甘油酯(自乳化型)	·			8.00
PEG-16羊毛脂	2.00			
胆甾醇		0.5	—	
聚氧乙烯胆甾醇	·	0.3	—	·
十六-十八醇	—	·	1.50	2.00
羊毛脂		—	5.00	
PEG-75羊毛脂		—	2.00	—
十六醇醚-20		—	1.00	·
辛酸/癸酸三甘油酯	·	--	—	5.00
蓖麻油	·	--	—	1.00
葵花油		—	—	4.00
甘油	4.00	--	2.5	4.00
丙二醇	—	4.0	—	—
三乙醇胺	0.40	1.0	0.5	0.9
聚丙烯酸树脂(Carbopol/ 941)	·	—	0.1	—
去离子水	69.1	63.2	76.4	68.1
防腐剂、抗氧化剂、香精		适量		

配方3-2-18　　硬脂酸-三乙醇胺乳化体系洗面奶[4](质量分数/%)

	1	2	3
白矿油	35.0	44.0	30.0
羊毛醇+白矿油(Amerchol L-101)	—	—	5.0
硬脂酸	5.0	3.0	—
PEG-98羊毛脂(Solulan 98)	—	—	2.0
蜂蜡	2.0	—	—
十六醇	—	—	1.0
硬脂酸甘油酯+PEG-100硬脂酸酯	—	—	4.0
司盘-60	—	3.9	—
吐温-60	—	6.1	—
三乙醇胺	2.5	1.3	—
甘油	—	—	2.0
丙二醇	—	5.0	—
聚丙烯酸树脂(Carbopd 941)	0.1	—	—
硅铝酸镁(Veegum HV)	—	—	0.5
去离子水	55.4	36.7	55.5
香精、防腐剂		适　量	

(三) 非离子乳化剂体系O/W型清洁膏霜和乳液

这类非离子乳化剂包括：脂肪酸甘油酯、脂肪酸聚甘油酯、脂肪酸聚乙二醇酯、PEG羊毛脂、失水山梨醇脂肪酸酯(司盘系列)和聚氧乙烯失水山梨酸脂肪酸酯、PPG-甲基葡萄糖脂肪酸酯、脂肪醇醚等。这些非离子乳化剂作用温和，其HLB值分布广，可按需要配伍使用。

配方3-2-19　　非离子乳化剂体系O/W型膏霜(质量分数/%)

	1	2	3
凡士林	20.0	—	7.50
白蜡	6.0	—	—
白矿油	30.0	22	—
十六醇	2.0	—	7.00
蜂蜡	—	10	—
PEG-75羊毛脂	—	—	2.00
硬脂酸单甘油酯	3.0	—	7.00
吐温-20	3.0	—	—
吐温-60	—	—	1.00
PEG300单硬脂酸酯	—	14	—
PEG-20甲基葡萄糖苷	—	—	2.50
肉豆蔻酸异丙酯	—	—	7.50
丙二醇	5.0	—	2.50
三乙醇胺	—	1.5	—
去离子水	31.0	52.5	63.00
香精、防腐剂、抗氧化剂		适　量	

配方3-2-20　　含司盘和吐温类乳化剂清洁霜(质量分数/%)

羟二十八烷基醇羟硬脂酸酯	15	去离子水	25.3
吐温-60	3	山梨醇(70%)	3
司盘-60	2	氯烯氮金刚烷(Dowicil 200)	0.1
白矿油	51	香精	0.4
对羟基苯甲酸甲酯	0.2		

配方3-2-21　　含脂肪醇醚类乳化剂清洁霜(质量分数/%)

十六-十八醇醚-6和十八醇(Cremophor A_6)	2.0	硬脂酸单甘油酯	5.0
十六-十八醇醚-25(Cremophor A_{25})	2.0	十六醇	4.0
十六-十八醇辛酸酯(Luvitol EHO)	15.0	去离子水	57.0
白矿油	15.0	香精、防腐剂	适量

配方3-2-22　　含非离子表面活性剂洗面奶(质量分数/%)

	1[14]	2[14]	3[14]
PPG-10十六醇醚(Provd 10)	1.00	2.00	2.00
油醇(Novol)	1.50	2.50	2.50
油醇醚-10(Volpo N10)	3.00	3.00	3.00
羊毛醇醚-15(Polychol 15)	4.00		2.00
十六-十八醇+PEG-20硬脂酸酯 (Polawax GP200)	4.00	—	—
羊毛脂	3.00	2.00	2.00
白矿油	42.00	45.00	45.00
硬脂酸	1.00	1.00	1.00
十六醇	—	—	—
PEG400单硬脂酸酯	—	—	2.00
三乙醇胺	1.40	0.70	1.00
丙二醇	4.00	2.00	2.00
聚丙烯酸树脂(Carbopol 941)	0.15	—	0.07
聚丙烯酸树脂(Carbopol 940)	—	0.1	—
聚乙二醇(Carbowax 200)	—	—	2.00
去离子水	34.95	41.70	35.43

配方3-2-23　　含甲基葡糖苷衍生物的温和洗面奶[11](质量分数/%)

	1	2
甲基葡糖半倍硬脂酸酯(Glucate SS)	1.20	—
PEG-20甲基葡糖半倍硬脂酸酯(Glucamat SSE-20)	2.00	—
PEG-20甲基葡萄糖(Glucam E-20)	—	5.0
羊毛醇+白矿油(Amerchol L-500)	1.00	—
鲸蜡	2.00	—
白矿油	16.00	—
精制椰子油脂		2.0
硬脂酸	—	5.5
羊毛酸	—	0.8
月桂酰胺DEA	—	0.5
聚丙烯酸树脂(Carbomer 941)	0.2	0.1
三乙醇胺(99%)	0.2	3.6
去离子水	77.4	82.5
香精、防腐剂	适　量	

四、温和表面活性剂为基质的洁肤乳液

近年来，一些化妆品原料公司致力于发展新的温和的表面活性剂，这些温和的表面活性剂已广泛地被应用于洁肤乳液、凝胶和皂中。这类皮肤清洁剂是温和和起泡的，一般在浴室内使用，使用后需用水冲洗。它们对皮肤作用比一般香皂缓和，易于添加各种功能制剂(如水溶性聚合物、杀菌剂、酶类和氨基酸其它活性成分)，赋予产品特有的功效。这类洁肤制剂颇受消费者喜爱，专利文献也有较多的报道。目前，使用较多的温和表面活性剂包括：烷基磷酸酯及其盐类、N-脂酰谷氨酸、N-脂酰肌氨酸、N-甲基-N-脂酰牛磺酸盐、羟乙磺酸酯的盐类、磺基琥珀酸酯、烷基蔗糖或葡萄糖酯、烷基糖苷、N-脂酰多肽、月桂酰基两性二醋酸二钠、椰油两性二醋酸二钠、椰油两性二丙酸二钠、椰油两性醋酸钠、椰油两性丙酸钠等。近年来，日本花王公司(Kao Co.)推出月桂酰β-氨基丙酸(LBA)[15]，临床试验证实，LBA对皮肤渗透性比上述温和表面活性剂低，诱发皮肤炎症和刺激作用的可能性很低，不会引起皮肤粗糙。

(一) 含烷基磷酸酯及其盐类的洁肤剂

配方3-2-24　　洁肤液[16](质量分数/%)

N,N,N′,N′-四(2-羟丙基)乙二胺	2.00	聚丙烯酸树脂(Carbomer 941)	0.20
单月桂基磷酸酯盐	27.00	甘油	8.00
月桂酸	4.00	山梨醇	2.00
椰油酰胺基丙基二甲胺氧化物	4.00	去离子水　加至	100

配方3-2-25　　透明洁肤霜[17](质量分数/%)

双(聚氧乙烯月桂醇醚)磷酸酯钠盐	5.00	甘油	30.00
乙基己酸三甘油酯	40.00	去离子水	5.00
白矿油	20.00		

配方3-2-26　　温和洁肤液[18](质量分数/%)

2-己基癸基磷酸酯三乙醇胺盐	10.00	丙二醇	10.00
十二烷醇磷酸酯钾盐	10.00	去离子水　加至	100.00
聚氧乙烯十四醇醚	3.00		

配方3-2-27　　清新温和女士洁肤液[19](质量分数/%)

椰油基酰胺丙基聚乙二醇二甲基氯化铵磷酸酯 (Phospholipid PTC)	2.00	月桂醇醚(2)硫酸酯钠盐(28%)	30.00
月桂基两性聚乙二醇-甘氨酸磷酸酯钠盐 (Phospholipid QL-38)	9.00	去离子水	59.00

配方3-2-28　　体用洁肤液(质量分数/%)

	1[20]	2[21]
己基癸基磷酸酯三乙醇胺盐	36.00	—
单N-月桂基磷酸酯三乙醇胺盐	—	18.00
双月桂基磷酸酯三乙醇胺盐	—	6.00
双辛基磷酸酯三乙醇胺盐	—	6.00
月桂酸三乙醇胺	1.00	1.00
肉豆蔻酸三乙醇胺	1.00	2.00
肉豆蔻基二乙基氧化胺	0.50	0.50
离子型纤维素	0.10	0.10
丙二醇	10.00	10.00
去离子水	加至　100.00	加至　100.00

(二) 含谷氨酸酯及其盐类的洁肤液

配方3-2-29　　不刺激皮肤的清洁液[22](质量分数/%)

月桂醇醚硫酸酯钠盐(AES)(70%)	12.00	氯化钠	8.00
椰油基谷氨酸钠	3.00	去离子水　加至	100.00

配方3-2-30　　透明洁肤液[23](质量分数/%)

N-椰油基谷氨酸三乙醇胺	12.00	PEG-辛基十二醇醚N-月桂基谷氨酸酯	22.00
N-椰油基谷氨酸钾	8.00	角鲨烷	22.00
N-椰油基谷氨酸	8.00	去离子水　加至	100.00

配方3-2-31　　珠光洁肤霜[24](质量分数/%)

聚乙二醇二棕榈酸酯(C_{16} : C_{18}=20 : 80)	3.00	椰油酰胺DEA	8.00
月桂基乙基磺酸酯钠盐	9.00	吐温-20	1.00
N-月桂酰-l-谷氨酸钠	1.00	去离子水　加至	100.00
二聚丙二醇	15.00		

配方3-2-32　　温和洁肤液[25](质量分数/%)

N-椰油基-l-谷氨酸钠	6.00	月桂基二甲基氧化胺(30%)		2.00
甘草酸二钾盐	0.20	对羟基苯甲酸甲酯		0.10
欧洲七叶树提取液(3%固体)	3.00	香精		0.10
月桂酰胺DEA	3.00	去离子水	加至	100.00
PEG-月桂醇醚	5.00			

(三) 含氨基酸和水解蛋白的洁肤液

配方3-2-33　　温和洗面液[26](质量分数/%)

聚季铵-10	0.5	甘油		3.00
椰油基水解动物蛋白钾盐	15.00	PEG-150季戊四醇四硬脂酸酯		1.60
椰油两性二醋酸二钠+月桂醇醚硫酸酯钠盐	5.10	PEG 甲基葡萄糖二油酸酯		0.60
+己二醇(Miranol 2MCA Mod)		防腐剂		0.40
月桂基肌氨酸钠	6.80	EDTA-Na_4		0.10
月桂基亚胺基丙酸钠	7.30	去离子水	加至	100.00

配方3-2-34　　温和洁肤液[27](质量分数/%)

聚氧乙烯月桂醇醚硫酸酯钠盐(w=70%)	13.00	1,3-丁二醇		1.00
N-椰油基-N-甲基-β-氨基丙酸钠盐	2.00	去离子水	加至	100.00
四聚甘油单油酸酯	1.00			

(四) 含脂基羟乙磺酸洁肤液

配方3-2-35　　温和洁肤液(质量分数/%)

	1[28]	2[29]	3[30]
椰油基羟乙磺酸钠	20.00	30.00	30.00
$C_{12\sim16}$烷基苯甲酸酯(Finsolv TN)	2.00	—	—
1,3-丁二醇	1.00	—	-
肉豆蔻酸	3.00	--	.
十六醇	2.00	—	—
硬脂酸单甘油酯	2.00	—	—
N-椰油基肌氨酸钠	—	5.00	6.00
肉豆蔻酸钾	—	7.00	—
聚乙二醇-1500	—	5.00	—
聚氧乙烯氢化蓖麻油	—	5.00	—
山梨醇	—	20.00	—
棕榈酸	—		6.00
甘油		—	40.00
去离子水　加至	100.00	100.00	100.00

配方3-2-36　　温和起泡洁肤乳液[3](质量分数/%)

椰油基羟乙磺酸钠	12.0	三乙醇胺	0.1
硬脂酸	6.0	防腐剂、EDTA	0.4
白矿油	7.0	香精	0.3
十六醇	2.0	去离子水	71.7
羟丙基甲基纤维素	0.5		

(五) 含其他温和表面活性剂的洁肤液

配方3-2-37　　含烷基糖苷温和洁肤液[31](质量分数/%)

$C_{9\sim11}$烷基糖苷	23.00	氯化钠		0.50
月桂醇醚-3	3.00	去离子水	加至	100.00
月桂醇醚-15	5.00			

配方3-2-38　　温和起泡洁肤液[32](质量分数/%)

月桂基磺基琥珀酸二钠	20.00	EDTA-Na_2		0.25
月桂酸三乙醇胺	5.00	香精、防腐剂、着色剂		适量
丙二醇	5.00	去离子水	加至	100.00

配方3-2-39　　温和洁肤液[33](质量分数/%)

椰油两性醋酸钠	7.50	肉豆蔻酸		4.00
月桂醇醚硫酸酯钠盐	2.50	豆油		8.00
月桂醇醚-3,6硫酸酯镁盐	5.00	其它添加剂		2.85
烷基聚葡萄糖苷	2.50	去离子水	加至	100.00
椰油酰胺DEA	3.00			

配方3-2-40　　含二甲基硅氧烷洁肤液[34](质量分数/%)

聚二甲基硅氧烷(低粘,10mm²/s)	50.00	甘油		15.00
二甲基硅氧烷-聚醚共聚物	3.00	1,3-丁二醇		5.00
聚氧乙烯椰油酰胺MEA	2.00	去离子水	加至	100.00
新戊基乙二醇二癸酸酯	15.00			

配方3-2-41　　含环状二甲基硅氧烷两相洁肤液[30](质量分数/%)

相1: 环状二甲基硅氧烷	30.00	吐温-20		2.00
异十六烷	20.00	甘油		6.00
凡士林	47.00	防腐剂		适量
霍霍巴油	3.00	去离子水	加至	100
相2: 烷基三甲基氯化铵	0.15			

五、含酶或抗菌剂的洁肤剂

近年来，国外市场上出现了具有抑菌或抗菌作用的皮肤清洁剂，其中包括含有温和酸性物质、含酶和抗菌剂的洁肤剂。这类洁肤剂具有洁肤、抑菌和消毒作用，对皮肤作用

温和。在皮肤上天然微酸性层对细菌入侵有预防作用，在碱性条件下，皮肤易受细菌的侵袭。这类含酸性物质的洁肤剂含有缓冲性的酸类，可使皮肤保持其正常的pH值(5～6)。

在制造这类含酸性物质的洁肤剂时，为形成稳定的产物，乳化剂使用方面要有一些限制。可使用羊毛脂、羊毛脂吸收基、羊毛蜡和硬脂酸单甘油酯与三甲基－β－油酸酯基乙基硫酸铵、纯硬脂酸双聚乙二醇酯与脂肪醇硫酸酯、部分磷酸化脂肪醇和十六或十八醇作乳化剂或助乳化剂。

配方3-2-42　　含酸性物质的洁肤霜[10](质量分数/%)

	1	2
无水羊毛脂	8.0	12.0
凡士林	37.0	30.0
羊毛蜡	3.0	—
硬脂醇	2.0	—
失水山梨醇倍半油酸酯	—	4.0
地蜡(m.p.72℃)	—	8.0
白矿油	—	10.0
甘油	4.0	—
乳酸	1.5	—
柠檬汁	—	6.0
对羟基苯甲酸丙酯	0.2	0.2
去离子水	44.3	29.8

配方3-2-43　　含磷虾蛋白酶去死皮洁肤乳液[36](质量分数/%)

硬脂酸	20.00	抗坏血酸	0.10
肉豆蔻酸	10.00	磷虾蛋白酶	2.00
月桂酸	5.00	香精、防腐剂	适量
甘油	2.00	去离子水	加至　100.00
氢氧化钾	5.50		

配方3-2-44　　含多种酶的洁面剂[37](质量分数/%)

天冬氨酸蛋白酶(3×10⁴单位/mg)	0.30	十二烷基硫酸酯钠盐	10.00
木瓜蛋白酶(3×10⁴单位/mg)	0.30	尿囊素	0.10
胰酶	0.30	Coix种子油	1.00
滑石粉	23.00	香精	适量
玉米淀粉	64.30		

配方3-2-45　　含抗菌剂和酶的洁肤液[38](质量分数/%)

月桂醇硫酸酯铵盐	6.000	硫酸铵		0.400
月桂基肌氨酸钠盐	5.700	三氯-N-碳酰苯胺		1.500
椰油基酰胺丙基甜菜碱	6.300	内切葡萄糖苷酶		0.001
椰油脂肪酸	1.000	香精		0.250
季铵	0.300	去离子水	加至	100.000
EDTA	0.200			

注：该配方产品对控制大肠杆菌、表皮葡萄球菌、金黄色酿脓葡萄球菌和白色念珠菌特别有效.

配方3-2-46　　温和抗菌洁肤液[39](质量分数/%)

月桂醇硫酸酯钠盐	6.00	二甲氧基二甲基乙内酰脲		0.20
月桂醇醚硫酸酯钠盐	4.00	硫酸钠		0.75
椰油基酰基丙基甜菜碱	1.20	$EDTA-Na_4$		0.10
月桂酰胺DEA	1.20	香精		0.30
瓜尔豆胶羟丙基三甲基氯化铵	0.25	着色剂		0.01
二氯苯氧氯酚(Triclosan)	0.20	柠檬酸		0.08
聚苯乙烯丙烯酸酯	0.40	去离子水	加至	100.00

配方3-2-47　　含杀菌剂和两性表面活性剂的洁肤液[40](质量分数/%)

椰油两性二醋酸二钠(Miranol C2M)	0.60	己二醇		0.60
N-月桂基-β-亚胺基二丙酸钠	1.70	丙二醇		3.00
羟乙基纤维素	0.10	EDTA		0.10
甘油	12.00	二氯苯氧氯酚		0.30
氯化铵	1.00	去离子水	加至	100.00

六、含磨料的洁肤剂

含磨料的洁肤剂是一类含有粒状物质的O/W型乳液(无泡)或温和浆状物(有泡)。一般含有球状聚乙烯[8,41]、尼龙、纤维素[42]、二氧化硅、方解石、研细种子皮壳的粉末(如杏核壳粉[43]、橄榄核粉和杏仁壳粉[14]等)、芦荟粉等。这类洁肤剂的目的是通过轻微的摩擦作用将皮肤表面疏松角质层鳞片除去，并磨光皮肤，即用机械摩擦的作用，使角质层剥离。然而，应注意到过度摩擦会造成刺激作用。此外，对这类洁肤剂组分选择也应小心，组分应对皮肤作用温和，不会损伤或刺激皮肤。产品投放市场前应作较认真的毒理学评价和临床试验。

配方3-2-48　　含杏壳粉洁肤凝胶[43](质量分数/%)

N-硬脂酰-l-谷氨酸单钠盐	10.00	杏核壳粉		1.00
防腐剂	0.20	去离子水	加至	100.00

配方3-2-49　　含聚乙烯微球的洁肤乳液[3](质量分数/%)

聚乙烯微球	5.0	单油酸甘油酯	1.0
白矿油	20.0	对羟基苯甲酸丙酯	0.05
辛基癸醇	10.0	对羟基苯甲酸甲酯	0.1
硬脂酸单甘油酯	4.0	香精	8.5
十六-十八醇醚-12	1.5	去离子水	48.35
十六-十八醇醚-20	1.5		

配方3-2-50　　含多孔纤维素微粒的洁肤乳液[42](质量分数/%)

蜂蜡	3.00	聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯	0.80
白蜡	5.00	多孔性纤维素微粒	5.00
凡士林	15.00	香精	1.00
白矿油	41.00	去离子水	25.00
失水山梨醇倍半油酸酯	4.20		

配方3-2-51　　含橄榄核粉和杏仁壳粉洁肤乳液[14](质量分数/%)

十六-十八醇硫酸酯钠盐	15.00	羊毛油		0.50
硬脂酸单甘油酯	6.00	硅铝酸镁(Veegum R)		1.00
十六-十八醇+PEG20硬脂酸酯	1.00	乳酸(调节pH值6.5~7.0)		适量
玉米油	2.00	橄榄核粉和杏仁壳粉		10.00~15.00
椰油酰胺基丙基甜菜碱	5.00	去离子水	加至	100.00
羊毛醇-3	2.00	香精、防腐剂		适量

七、凝胶型洁肤剂[4]

凝胶型洁肤剂俗名为啫喱型洁肤剂(jelly, jel, gel或jell),主要指含有胶粘质或类胶粘质、呈透明或半透明的产品。实际上,凝胶型产品包括无水凝胶、水或水-醇凝胶、透明乳液、透明凝胶香波和其它凝胶产品(如透明唇膏、透明皂、透明止汗剂和沐浴凝胶等)。透明凝胶状产品具有诱人的外观,如果配方合适,单相凝胶体系有较高的稳定性,且一般认为与其它剂型产品比较,凝胶易被皮肤吸收。近年来,凝胶型化妆品发展较快,在洁肤剂方面,一些含有天然或合成的聚合物基质洁肤剂(水或水-醇凝胶和透明乳液)和表面活性剂(如含聚氧乙烯脂肪醇、羊毛醇、脂肪酸甘油酯、烷基醇酰胺、烷基多元醇磷酸酯等及其复配物)基质的洁肤剂需求日益增长。这类产品一般含有低熔点的酯类、带支链脂肪醇和精制天然油脂及其混合物。

这类产品适用于油性皮肤的消费者,特别受油性皮肤的妇女所欢迎。一般添加小量防治粉刺的活性物和消毒杀菌剂,有一定疗效和防治粉刺的作用。

配方3-2-52　　含水溶性纤维素衍生物和乙醇洁肤凝胶(质量分数/%)

	1[44]	2[45]
羟乙基纤维素	0.50	—
羟丙基纤维素(Klucel H)	—	1.50
1,3-丁二醇	2.00	—
丙二醇	-	45.00
聚氧乙烯氢化蓖麻油	2.00	—
三聚甘油单月桂酸酯	1.30	—
5-辛酰水杨酸	—	3.00
去离子水	34.20	—
乙醇	60.00	加至　100.00

配方3-2-53　　含Carbopol 940透明洁肤凝胶[14](质量分数/%)

	1	2
Carbopol 940 树脂	1.00	0.25
甘油	3.00	—
尿囊素	0.20	—
薄荷醇	0.08	—
2,4-二氯苯甲醇(Myacid SP)	0.50	—
二异丙醇胺	加至pH6.5~7.0	—
三乙醇胺	-	0.4
吐温-80	—	2.0
乙醇	50.00	48.7
去离子水	45.22	48.65
香精	适量	适量

配方3-2-54　　含温和表面活性剂高泡洁肤凝胶(质量分数/%)

	1[46]	2[47]
N-月桂酰肌氨酸钠	3.00	10.00
椰油酰谷氨酸钠	—	5.00
聚氧乙烯单月桂醇磷酸酯钾盐	15.00	—
硬脂酰胺MEA	—	5.00
椰油酰胺DEA	—	10.00
乙醇	3.00	—
去离子水	加至100.00	加至　100.00
香精、防腐剂	适量	适量

八、温和表面活性剂洁肤皂

洁肤皂使用的历史很长，但仍然是流行较广的洁肤剂。近年来，由于一些新的温和表面活性剂的发展，含温和表面活性剂的洁肤皂很受消费者欢迎。这类产品对皮肤作用温和，在浴室内使用很方便。

配方3-2-55　　含脂酰羟乙磺酸钠的温和洁肤皂(质量分数/%)

	1[3]	2[48]	3
椰油酰羟基乙磺酸钠	50.0	57.80	30.70
硬脂酸	34.0	12.80	30.70
皂片(80/20,牛油/椰子皂片)	10.0	—	—
月桂基甜菜碱	—	13.40	—
椰油脂肪酸	—	3.50	—
羟乙磺酸钠	—	5.50	—
月桂基肌氨酸(Hamposyl L)	—	—	30.70
氢氧化钠(50%)	—	—	7.90
氯化钠	—	0.90	—
香精、着色剂	1.0	0.80	—
去离子水	5.0	5.30	—

配方3-2-56　　透明洁面皂[49](质量分数/%)

透明牛油皂料	20.00	胆甾醇1,2-羟基硬脂酸酯	0.50
椰子油	15.00	胆甾醇庚酸酯	0.09
蓖麻油	3.00	胆甾醇油酸酯	0.10
橄榄油	3.00	胆甾醇丁酸酯	0.10
氢氧化钠	7.00	葡萄糖脂肪酸酯	1.00
乙醇	23.00	去离子水	加至 100.00
糖	11.00		

配方3-2-57　　无泡润肤洁肤皂[50](质量分数/%)

硬脂酸钾	21.10	氧化锌	10.00
C_{8-18}脂酰羟乙磺酸钠	3.10	环糊精	18.00
十六醇	30.00	香精	1.00
硬脂酸	10.00	水和盐	加至 100.00

九、化　妆　水[9]

化妆水(Toilet water)也称收缩水(Astringenl)或爽肤、养肤水(Skin toner)我国市售的花露水也属这类制品。化妆水一般呈透明液体，通常是在用洁面剂等洗净粘附于皮肤上的污垢后，为给皮肤的角质层补充水分及保湿成分，调整皮肤生理作用为目的而使用的。化妆水兼备清洁皮肤和补充水分，以保护皮肤的功能。近年来，化妆水更着重于保持皮肤水分均衡、控制油脂积聚、营养皮肤、清除皮肤表而的过氧化脂质和活性脂酶，使皮肤清凉、爽洁。市售商品的名称也有所变化[如养肤水(Skin toner)、皮肤清新液(Skin freshener)、活肤液Skin activator等)。

(一) 化妆水的种类和功能

市售化妆水的种类繁多，按其使用目的和功能可分为以下几类:

1. 收敛性化妆水

这类化妆水通常又称为收缩水。它呈透明或半透明状，用以抑制皮肤分泌过多的油分和调节肌肤的紧张，因而，含有作用温和的某些收敛剂。它除了具有舒爽的使用感外，还有防止化妆底粉的散落作用。男士用的须后水就是一种收敛性化妆水，其特点是含酒精成分较多，并添加了能消除刮脸时而引起的疼痛感的添加剂。一般呈微酸性，接近皮肤pH值。

2. 洁肤用化妆水

这类化妆水对简单化妆品的卸妆等具有一定程度的清洁皮肤的作用。一般用水、酒精和清洁剂配制而成，以使皮肤松快、舒适和清洁。一般呈微碱性。

3. 柔软和营养性化妆水

这类化妆水主要以保持皮肤柔软、湿润、营养皮肤为目的。有时添加小量温和杀菌剂，以达到抑菌的作用。在产品中添加天然保湿因子，如吡咯烷酮羧酸、氨基酸和多糖类等水溶性保湿成分。一般呈微碱性，适用于干性皮肤。

4. 其他化妆水

配有炉甘石的化妆水，有抗炎作用；用作皮肤晒黑后护肤用化妆水；添加油分的分层型化妆水，使用时必须摇匀，它是具有与一般化妆水不同特点的摇溶型化妆水，其性质处于化妆品与乳液之间。此外，还有一些稀凝胶型(啫喱水)的化妆液。

(二) 化妆水的主要原料和成分

化妆水的种类繁多，其基本功能是保湿、柔软、清洁和营养皮肤。使用的原料大多与其功能有关。上述各类化妆品的目的和功能不同；所用的成分及其用量的平衡也有差异。表3－2－2列出化妆水一般性原料和主要的功能。

表 3-2-2　　化妆水用主要原料和成分　　单位：质量分数/%

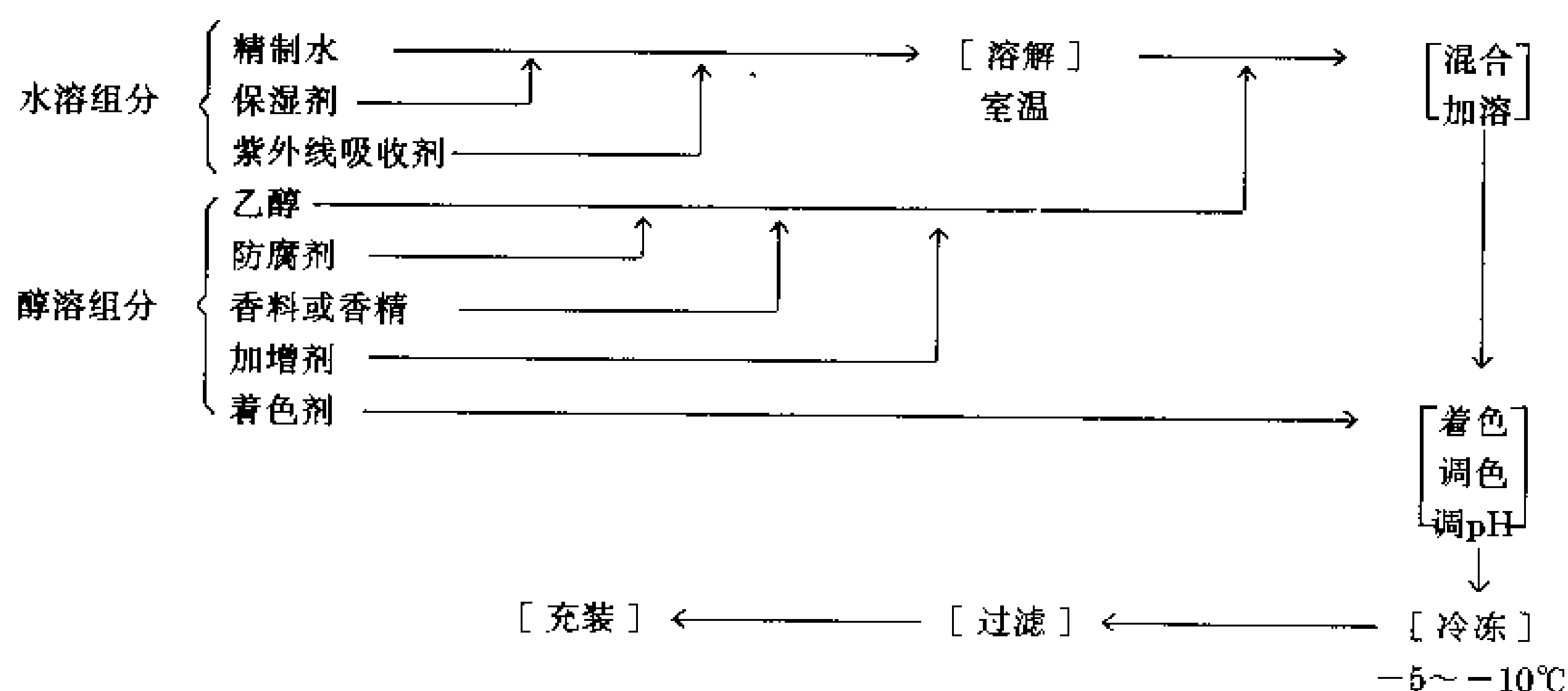
成　分	主要功能	代表性原料	添加量
精制水	补充角质层的水分、溶解成分	去离子水	30～70
醇类	清凉感、杀菌、溶解其他成分、加溶	乙醇、异丙醇	0～30
保湿剂	角质层的保湿、改善使用感、溶解某些成分	甘油、丙二醇、二聚丙二醇、1,3－丁二醇、聚乙二醇(200, 400, 1000, 1500, 4000)、多元醇、吡咯烷酮羧酸钠、多糖、低相对分子质量水解胶原和氨基酸、脱乙酰壳多糖、乳酸及其复配物	0～15
润肤剂(柔软剂)	滋润皮肤、保湿软化皮肤、改善使用感	低碳($C_{4\sim6}$)脂肪酸、支链酯类、支链脂肪醇、低碳($C_{4\sim6}$)甘油三酸酯、精炼PEG－天然油、二甲基硅氧烷(详见第一篇第五章)	适量
角质软化剂	软化角质层	碱类(氢氧化钾、碳酸钾)	微量
加增剂	油溶性原料加溶	HLB值高的表面活性剂，如油醇醚－20、16～18醇醚－25、PEG－40蓖麻油、壬基酚醚－10	0～2.5
流变性和粘度调节剂	增加稳定性、改善使用感、保湿性	各种水溶性聚合物，如汉生胶、榅桲籽胶、果胶/黄蓍胶、海藻酸盐、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、丙烯酸系聚合物(如Carbopol 941)、硅酸铝镁(Veegum)、硅酸镁钠(Laponite)	0～2

续表

成　　分	主要功能	代表性原料	添加量
香料和香精	加香	香叶醇、芳樟醇、合成香精	适量
防腐剂	微生物稳定性	对羟基苯甲酸甲酯和丙酯、咪唑烷基脲、顺式氯烯金刚烷、二甲氧基二甲基乙内酰脲	适量
着色剂	赋色	化妆品允许使用的色素	适量
防退色剂	防止退色、变色	金属螯合剂，如EDTA－Na_4；紫外线吸收剂，如Uvinul MS－40(BASF)	适量
缓冲剂	调节产品的pH、平衡皮肤的pH	柠檬酸、柠檬酸钠、乳酸、乳酸钠	适量
药剂 收敛剂 杀菌剂 营养剂(赋活剂)	紧缩皮肤 皮肤的杀菌 皮肤营养和赋活	锌、铝、锆盐类，如羟基氯化铝等；乳酸和柠檬酸盐、乙醇、对酚磺酸锌、金缕梅提取液 新洁而灭盐酸盐 维生素、水解胶原和氨基酸衍生物、各类植物提取物	适量

(三) 化妆水的一般制法

化妆水一般是在室温下制造的，因而，必须特别注意细菌的污染(包括水的消毒、原料的纯度和设备的污染等)。工艺流程如下示意图所示。



先在精制水中加入甘油等保湿剂，并将紫外线吸收剂等水溶性组分溶于其中。将较难直接溶于水中的防腐剂、香精等与加增剂一起溶于乙醇中，在不断地搅拌下，将醇溶组分加于水溶组分中，在室温下使其完全溶解。然后，加入着色剂进行调色。为了防止温度变化、引起溶解度低的组分沉淀析出，过滤前最好冷却到－5～－10℃，平衡一段时间后进行过滤，即可制得透明性好、耐温度变化的化妆水。过滤材料可用素陶、滤纸、滤膜和特殊压滤设备。如果组分溶解度较大，可不需冷却操作。

在化妆品生产时，主要是采用离子交换水，但因为离子交换水除去了活性氯，所以，极易被细菌污染。化妆品灭菌是采用加热、紫外线杀菌、过滤除菌等方法。这些方法都有效果，但其效果与设备清洗和操作条件有关。由于化妆水配制在室温下进行，水的微生物纯度要求是很重要的问题。

(四) 化妆水的品质评价[51,52]

化妆水是由油分、香料、药剂、水和乙醇等经加溶后制成的，从热力学看，化妆水属较稳定的体系，是一种微乳液。这类多组分体系的稳定性也是相对的，在温度变化、日光、微生物、金属离子的影响、外界异物和容器材料等外界因素可破坏其相平衡，而常会产生混浊、变色、变味和沉淀分离等现象。品质优良的化妆水应具备下列的条件:

① 必须经过临床和实际使用评价，证实其安全性(如对皮肤刺激作用等毒理学评价)。

② 对化妆水保湿性、柔软性和收敛作用进行各式各样的体内测试或体外评价试验，证实其使用效果，同时也需进行实际使用评价。

③ 在各种温度条件下(－10～50℃)的稳定性必须得到确认，包括冷冻－加热循环试验、透明性、浊度值、pH值、相对密度、粘度、色调和气味的稳定性。

④ 具有透明美好的外观和舒适爽快的肤感。多层化妆水应较容易摇匀。

(五) 各类化妆水配方实例

1. 收敛性化妆水[9]

收敛性化妆水是一种对皮肤有局部作用的制剂。这些作用包括下列某些或全部的作用(不是所有收敛性化妆水都具有相同的活性): 使毛发勃起，皮肤绷紧(或至少有绷紧的感觉)，使毛孔暂时缩小，止汗作用，缓和油性皮肤，使新鲜伤口的血液凝结，伤口愈合，促进组织生长和其它一些主观感觉(如清新或激励感觉)。这些有用的特性使收敛性化妆水成为重要和有价值的化妆品，但上述作用不是某一种收敛性化妆水都能表现出来。

从化学角度看，收敛作用是由酸以及具有凝固蛋白质作用的物质表现出来的特性。收敛剂作用于蛋白质而发挥其功能，但由于蛋白质是两性物质，因此，收敛剂可分为无机、有机酸金属盐(阳离子型收敛剂)、低相对分子质量的有机酸(阴离子型收敛剂)和低碳醇三类。

① 金属盐类收敛剂: 主要有对酚磺酸锌、硫酸锌、氯化锌、明矾、硫酸铝、氯化铝、碱式氯化铝，此外，还有相应的锆盐。

② 低相对分子质量的有机酸收敛剂: 主要有柠檬酸、乳酸、酒石酸、琥珀酸和单宁酸(包括一些含单宁酸的植物提取物，如金缕梅蒸馏物)。

③ 低碳醇: 乙醇和异丙醇。

从物理因素而言，冷水和乙醇的蒸发热导致皮肤一时温度降低，具有凉快感;薄荷醇添加在须后水中产生凉快作用(在止血贴中有杀菌作用);玫瑰水使皮肤有清新感。一些其它添加剂(如尿囊素)对受伤皮肤有镇痛和愈合作用。

收敛型化妆水与止汗剂有相近之处。收敛剂的用量较少，作用较缓和。

面部皮肤处理制品中有一种称为Toner的收敛性化妆水，一般在洁肤后，涂抹润肤霜前使用，其目的是收紧皮肤，缩小毛孔，减少面部和颈部的油性，有助于除去残留的洁肤霜。

市售的称为养肤水(Skin tonic)制品是另一种收敛性化妆水。除加入一般收敛剂外，还添加少量薄荷醇或樟脑，使之略具"药性"香气，并添加对皮肤有愈合和缓解作用的尿囊素。尿囊素是一种含嘌呤基团的化合物，具有再生、愈合、缓解、软化组织等性质。近年来，

配方3-2-58　　收敛性化妆水(质量分数/%)

	1[3]	2	3
甘油	4.00	—	3.0
山梨糖醇(70%)	2.00	2.0	2.0
1,3-丁二醇	—	3.0	—
金缕梅提取物	3.00	—	—
对酚磺酸锌	—	0.2	0.2
薄荷醇	0.10	—	—
聚氧乙烯己基癸基醚(15EO)	—	1.0	—
柠檬酸	—	—	0.1
聚氧乙烯油醇醚(20EO)	—	—	1.0
乙醇	40.00	15.0	15.0
香精	适量	0.1	0.2
防腐剂	—	适量	适量
紫外线吸收剂	—	适量	—
缓冲剂	—	适量	—
着色剂	适量	—	—
去离子水	50.90	78.7	78.5

配方3-2-59　　温和收敛性化妆水(Skin toner)(质量分数/%)

	1	2	3
钾矾	1.0	—	4.0
硫酸锌	0.3	1.0	—
甘油	5.0	—	6.0
对酚基磺酸锌	—	2.0	—
玫瑰水	50.0	57.0	35.0
橙花水	—	—	35.0
去离子水	43.7	40.0	20.0
香精、防腐剂	适量	适量	适量

配方3-2-60　　微酸性剃须前用收敛性化妆水(质量分数/%)
[也称须前收缩水(Skin tonic/Shaving lotion)]

	1	2
乙醇	10.00	45.00
硫酸锌	0.50	—
柠檬酸	1.00	—
山梨糖醇	6.00	5.00
去离子水	82.50	48.90
乳酸	—	1.00
薄荷醇	—	0.10
香精、着色剂、防腐剂	适量	适量

还使用两种尿囊素的衍生物，尿囊酸氯羟基铝和尿囊酸二羟基铝，用于养肤水型的收敛性化妆水。具有愈合和缓解作用的物质还有薁及其衍生物(如愈创薁(Guaiazulene)和一

些亲合皮肤的阳离子聚合物[如季铵化的阳离子羟乙基纤维素(Quaternium－19)]。这类制品主要作用是剃须前和剃须后的皮肤护理。剃须前收缩水(Pre－shave Lotion)目的是在电动剃须前，收敛剂使面部须毛竖起，便于剪除。剃须后收缩水目的是使剃须后引起的皮肤不适得到缓解，并感到凉爽，收紧皮肤，缩小毛孔，局部消毒和制止剃须时不慎引起的切痕和切伤造成的出血。

配方3－2－61　剃须后用收敛性化妆水(质量分数/%)

	1	2
乙醇	40.00	20.00
去离子水	55.30	77.75
尿囊素	0.20	—
吐温－80	1.50	—
山梨糖醇	1.50	—
甘油	1.50	2.00
阳离子羟乙基纤维素	—	0.25
香精、着色剂、防腐剂	适量	适量

配方3－2－62　用纤维素醚增稠的收敛性化妆液(珠光色)(质量分数/%)

	1	2
羟丙基甲基纤维素(3%水溶液)	47.75	25.00
云母－二氧化钛	1.00	1.00
氯羟基尿囊酸铝	0.20	—
薄荷醇	0.05	0.80
碱式氯化铝(50%水溶液)	5.00	—
樟脑	—	0.40
水杨酸甲酯	—	6.50
硅酸铝镁	—	1.50
乙酰化单甘油酯	—	3.00
己二酸双异丙酯	—	5.00
对酚基磺酸锌	—	1.00
乙醇	43.00	—
丙二醇	3.00	—
去离子水	—	55.8
香精、防腐剂、着色剂	适量	适量

2. 洁肤用化妆水

洁肤用化妆水主要用于淡妆卸妆和清洁皮肤的目的。一般它配有大量的水、含有亲油－亲水两性的醇类、多元醇和酯类以及加溶剂等。常添加一些对皮肤作用温和的表面活性剂以提高洗净力。近年来，新开发的粉底类化妆品大多对皮肤附着性较好，但是难以卸妆，因此，没有洗净专用的化妆水就难以除净。考虑到洗净能力，它与普通化妆水相比，

在配方设计中大多数为弱碱性并倾向多使用醇类和温和的非离子型以及两性表面活性剂，有时添加水溶性聚合增稠或制成凝胶型制剂。

配方3-2-63　　洁肤用化妆水(质量分数/%)

	1	2
丙二醇	8.0	6.0
甘油	—	2.0
二聚丙二醇		2.0
聚乙二醇(1500)	5.0	—
聚氧乙烯油醇醚(15EO)	1.0	—
聚氧乙烯聚丙二醇	—	1.0
吐温-80	—	2.0
氢氧化钾	0.05	—
羟乙基纤维素	0.1	—
乙醇	20.0	15.0
去离子水	65.85	72.0
香精、防腐剂、着色剂	适量	适量

3. 柔软和营养性化妆水

这类化妆水主要的目的是给角质层足够的水分或少量润肤油分，并有较好的保湿性，其pH值可为弱碱性或弱酸性(接近皮肤pH值)。近年来，常选用与皮肤N.M.F.成分相近的物质作为保湿剂，天然和合成水溶性聚合物应用也较广泛。

配方3-2-64　　柔软性化妆水(质量分数/%)

甘油	5.0	乙醇	10.0
丙二醇	4.0	香精	0.05
吡咯烷酮羧酸钠	1.0	去离子水	79.15
聚氧乙烯油醇醚(20EO)	0.8	防腐剂、紫外线吸收剂、缓冲剂	适量

配方3-2-65　　柔软性化妆水(Skin Freshener)(质量分数/%)

聚丙烯酸树脂(Carbopol 940)	2.00	二(2-乙基己基)胺	2.00
乙醇	73.00	去离子水	17.00
丙二醇二癸酸酯	1.00	香精、着色剂、防腐剂	适量
PEG-25蓖麻油	5.00		

4. 多层式化妆水

多层式化妆水包括油层、水层的液-液体系和含粉体的液-固体系。使用前须先摇匀。液-液体系中使用少量温和表面活性剂作为加溶剂，基本上可以采用任意的容积比，摇匀后即成可使用的乳状液。由于它可配入各种优质的油分，对皮肤柔和，因此使用触感良好。液-固体系一般含有炉甘石、氧化锌及膨润土等固相成分，常添加少量酚和樟脑，可用以消除日晒引起的皮肤灼感。该产品使用时皮肤有凉感，留在皮肤上的粉末有爽快感，适于夏季使用。

配方3-2-66 **炉甘石化妆水(质量分数/%)**

甘油	4.0	高岭土	1.0
乙醇	14.0	樟脑	0.15
氧化铁	0.15	去离子水	80.2
氧化锌	0.5	防腐剂、紫外线吸收剂、香精	适量

配方3-2-67 **双层式化妆水(质量分数/%)**

角鲨烷	8.0	乙醇	10.0
山梨糖醇	1.0	去离子水	79.8
甘油	1.0	香精、防腐剂、着色剂	适量
聚氧乙烯失水山梨醇四油酸酯(20EO)	0.2		

参考文献

〔1〕Celleno, L. et al, J Appl Cosmetol, 11(1),1－22(1993)

〔2〕Fox, C., Advance in Cosmetic Science and Technology. Ⅲ.Skin Cleansing and After－Bath Treatment, Cosm & Toil, 110(4),59～73(1995)

〔3〕Williams, D.F. et al, Chemistry and Technology of the Cosmetics and Toiletries Industry, Blackie Academic & Professional, London, 1992, pp.112～118

〔4〕de Navarre, M.G, Cleansing Creams, in the Chemistry and Manufacture of Cosmetics, Vol.3, 2nd Ed., Continantal Press, 1975, pp251～264;pp342;pp398～399;pp555～575,Vol.4 pp.1343～1368

〔5〕JP 62 108, 806(1989)

〔6〕JP 01 20, 294(1989)

〔7〕EP 486, 076

〔8〕Peters Rit, A.W. et al, A New Beewax Derivative for Cosmetic Formulations, Cosm & Toil. 105(8), 53～62(1990)

〔9〕Wilkinson, J.B. et al, Harry's Cosmeticology, 7th. Edition, George Godwin, London, 1983 pp53～58;pp74～81

〔10〕Balsam, M.S. et al, Cosmetic Science and Technology Vol.1, John Wiley & Son, Inc., U.S.A. 1972, pp1～26

〔11〕Flick, E.W., Cosmetic and Toiletry Formulations, Noyes Pablication, U.S.A. 1984, pp145～158, pp344～349

〔12〕Westbrook Formulation, Westbrook Lanolin Company, 1989, No.43

〔13〕Hüls Formulation, Hüls, 1990. Index: 113

〔14〕Cosmetic/Pharmaceutical Formulary, Croda, 5th Edition, 1989

〔15〕Fox, C., Advances in Cosmetic Science and Technology Ⅲ.Skin Cleansing and After－Bath Treatment, Cosm & Toil, 110(4), 59～73(1995)

〔16〕EP 449,503(1991)

〔17〕JP 63 154, 606(1988)

〔18〕JP 06 41, 579(1994)

〔19〕Skin Care and Skin Treatmet, Formulary, Cosm & Toil, 101(7), 115(1992)

〔20〕EP 437, 347(1991)

〔21〕EP 371, 801(1990);EP 371, 803(1990) EP 371, 804(1990);EP 442, 701(1991)

〔22〕DE 4,304,066

〔23〕 JP 06, 116, 118(1994)
〔24〕 JP 06, 157, 292(1994)
〔25〕 JP 06, 128, 587(1994)
〔26〕 WO 92 13, 513(1992)
〔27〕 JP 02, 250, 819(1990)
〔28〕 Skin Care Formulary, Cosm & Toil, 108(12), 109～124(1993)
〔29〕 JP 02,237,911(1990)
〔30〕 JP 63,243,200(1988);JP 01,20,294(1989)
〔31〕 EP 408,965(1991)
〔32〕 JP 01,40,417(1989);JP 62,148, 599(1987)
〔33〕 WO 93 19,149(1993)
〔34〕 JP 04,308 518(1992)
〔35〕 EP 603, 080
〔36〕 JP 63, 218, 610(1988)
〔37〕 JP 62 96, 414; JP 62 96, 415;JP 62 96 416 (1987)
〔38〕 EP 425, 017;EP 425, 016(1991)
〔39〕 WO 92 18, 100(1992)
〔40〕 WO 93 00, 089(1993)
〔41〕 EP 336, 900 (1989)
〔42〕 JP 63, 238, 008(1988)
〔43〕 JP 06 57, 291(1994)
〔44〕 DE 4, 305, 069
〔45〕 EP 378, 936(1990)
〔46〕 JP 63 61, 096(1988)
〔47〕 JP 02, 180, 811(1990)
〔48〕 EP 472, 320
〔49〕 JP 04, 255, 800(1992)
〔50〕 US 4,808, 322(1989)
〔51〕 Parisse, A.J., Antiperspirants, in Clinical Safety and Efficacy Testing of Cosmetic, Waggoner, W.C. eds, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1990, pp163～223
〔52〕 Joseph, J.P., Antiperspirants, in cosmetic Safety, whittam, J.H. eds, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1987, pp221～264

第三章 护肤膏霜和乳液

膏霜(Cream)一般是指具有奶油状粘稠的产物。化妆品膏霜是指固态或半固态乳化制品，也包括一些不含水的制品，如蜡－溶剂基的睫毛油、液态眼影膏和医用的油膏等。如果乳化制品的粘度较低，在重力作用下可倾倒，这样的乳化制品称为乳液或奶液(Lotion或Milk)。有关膏霜和乳液制备的物理化学基础已在第二篇第四章《乳化和乳状液》部分作了较详细的讨论。膏霜和乳液所用的原料也在第一篇有关部分列出。

近20年来，随着化妆品科学和工艺学以及皮肤生理学的发展，人们对化妆品的概念有较大的变化，从以美容为主要目的，转向美容与护理并重，进一步发展到以科学护理为主、兼顾美容的效果。护肤制品已成为人们生活必需品。护肤制品(主要是护肤膏霜和乳液)一般约占化妆品销售总额20％～30％，因不同国家和地区的气候条件、民族习惯和生活水平销售情况有所差异。表3－3－1列出1991年一些国家各类护肤品销售额百分率。

表 3-3-1　　1991年一些国家各类护肤品销售额百分率/％[1]

	法国	德国	意大利	西班牙	英国	美国
面部护肤品	58.6	63.3	77.8	81.8	64.8	63.8
体用护肤品	19.8	33.7	14.2	18.9	11.2	36.2
手用护肤品	2.5		3.5		10.0	
其他	19.1		4.5		14.0	

一些工业发达的国家，对环境污染和工作场所环境对人体皮肤的影响较为重视，体用和手用的护肤品占一定的份额。

第一节 护肤膏霜和乳液概述[2,3]

一、护肤膏霜和乳液的功能和分类

护肤膏霜和乳液类化妆品是以保持皮肤，特别是皮肤最外面的角质层中适度水分为目的而使用的化妆品。它的特点是不仅能保持皮肤水分的平衡，而且还能补充重要的油性成分、亲水性保湿成分和水分，并能作为活性成分和药剂的载体，使之为皮肤所吸收，达到调理和营养皮肤的目的，产品使用范围很广。

随着人们年龄和环境条件的变化，皮肤生理功能逐渐衰退，这个问题日益引起皮肤学家和化妆品制造商的重视。在此过程中，以分子生物学为基础的现代皮肤生理学的进展起着很大的作用，它逐步揭示了皮肤受损伤和衰老的生物化学过程，使人类可以利用仿生的方法(Biomimetic approach)，设计和制造一些生物工程制剂，生产一些有效的抗衰老的护肤产品，延缓或抑制引起衰老的生化过程。这样就引起了对传统皮肤护理概念和方法的突破，从传统油膜和保持表皮水分，着重于物理作用的方法，发展到利用细胞间脂质、生物

体中新陈代谢过程的母体、多肽生长因子、β－D葡聚糖和活性氧自由基抑制剂等物质保持皮肤的健康状态[4]。近年来，随着精细化学品工业的发展，一些功能独特的活性物和营养成分以及优异的表面活性剂被开发利用，结合胶体科学和流变学的进展，人们已能开发出外观诱人和使用性能卓越，而且稳定性良好的膏霜和乳液等多种制品。表3－3－2是膏霜和乳液按功能、物理化学性质和感观效果分类。

表 3-3-2　　膏霜和乳液类化妆品的分类

名称	目的和功能	物理化学性质	感观效果
清洁霜 (Cleansing cream) 冷霜(Cold cream) 按摩霜 (Massage cream) 晚霜(Night Cream)	皮肤清洁和卸妆 促进皮肤血液循环和柔软、皮肤保湿，柔软 营养滋润皮肤	从中等至高的含油量(w＝25％～85％)，可为O/W或W/O型，低滑流点的油相，pH约为中性，可含有表面活性剂改善其渗透性和悬浮性	油性、较难擦进皮肤，可以是较硬或柔软体质，也较普遍呈乳液状
润肤霜 (Moisturizing cream或Emollient cream) 粉底霜 (Foundation cream) 雪花膏 (Vanishing cream)	皮肤保湿、柔软 化妆打底和美容前处理，有助于粉剂粘着于皮肤，并有保湿护肤作用	低油含量w＝10％～25％)，一般为O/W型，低滑流点的油相，中性至微酸性pH值，可含有润肤剂和专门的润湿剂	容易分散和擦进皮肤，可呈膏霜或乳液
手和体用护肤霜 (Hand and body protective cream)	皮肤上形成一层吸留保护层，保湿、阻止外来物质的渗透可能造成的伤害	从低至中等含油量(w＝10％～25％)，一般为O/W型，中等滑流点的油相，可为微酸或微碱性，可含一些特殊护肤剂，如二甲基硅氧烷、羊毛脂等	容易分散，但不如雪花膏那样容易擦进皮肤，很流行乳液型
通用型护肤霜 (All－purpose cream)	皮肤保湿、柔软	中等含油量，O/W或W/O型	常为略带油性，但容易分散
凝胶型护肤霜 (Skincaregel)	皮肤保湿、柔软、营养和滋润皮肤	无油型，可含少量加溶的油类，呈微乳液，以水溶性聚合物为基质	容易分散、不油腻，肤感清新
全油型膏霜和油 (Ointment and cosmetic oil)	药剂或活性物载体，营养皮肤和具有疗效	不含水、膏状或油状，可为植物油溶性提取物或天然植物油类	油性，但易于分散和擦进皮肤

表3－3－2的分类是不够精确的，各类之间互有重叠。制造商标出名称与基质含油质量分数之间关系较为混乱。此外，还有根据其特殊目的作分类，如称防晒霜、脱毛霜、祛臭霜、发膏和剃须膏等。这些制品将另立章节详细讨论。

二、膏霜和乳液产品的质量和评价

膏霜和乳液产品的质量首先要看其是否能充分达到所要求的功能和目的，不同种类的质量基准是有差别的。对于最普通的护肤膏霜和乳液来说，应能补充肌肤适当油分、保湿成分和水分、一些活性成分和辅助皮肤自身的保湿机构以适应外部环境的变化，保持皮

肤的正常的健康状态。

(一) 一般护肤膏霜和乳液所要求的质量特性

对于消费者来说，选购产品时只能根据厂家的广告或产品的说明指引，通过感观和用后肤感来判断产品的质量，但长期使用的效果较难作出结论。一般来说，护肤膏霜和乳液产品的标准有如下特性:

① 外观洁白美观，或带浅的天然色调，富有光泽，质地细腻。

② 手感良好，体质均匀，粘度合适，膏霜易于挑出，乳液易于倾出或挤出。

③ 易于在皮肤上铺展和分散，肤感润滑。

④ 擦在皮肤上具有亲和性，易于均匀分散。

⑤ 使用后能保持一段时间持续湿润，而无粘腻感。

⑥ 具有清新怡人的香气。

(二) 膏霜和乳液产品的质量评价

护肤膏霜和乳液产品是一类兼备生活必需品和嗜好品特点的化学制品。与一般化学制品(如化学试剂)不同，除了化学纯度外，它的感观特性也是极其重要的。从热力学的角度，膏霜和乳液都是不稳定的乳化体系，产品的稳定性和货架寿命也是产品的质量标志。与其他工业制品不同，护肤膏霜和乳液是直接涂抹于皮肤上的，因此，它的安全性是首要的问题。

综上所述，膏霜和乳液产品的质量评价应包括产品的稳定性试验(Stability testing)、功效试验(Efficacy testing)、安全性试验(Safe testing)、肤感谱描述性分析(Skinfeel spectrum descriptive analysis，简称Skinfeel SDA)、法规和环境要求的评价。这些试验评价是发展高质量的、具有市场竞争力的产品不可缺少的步骤。

三、膏霜和乳液配方中的主要原料和功能[5~7]

膏霜和乳液是一种由油相和水相组成的乳化体系，最终产品可呈固化半固体状的膏霜和液状的乳液。油相成分和水相成分依靠外加乳化剂或现场反应(in situ reaction)生成的乳化剂，使体系保持乳化状态，即O/W型或W/O型的乳化体系。其中有些组成是多功能的，在本书第一篇中已较详细讨论了这些功能组分。表3－3－3列出膏霜和乳液的主要组分。

表3－3－3所列的结构成分不是每种膏霜和乳液都具有的，其中油相成分、保湿剂、乳化剂、防腐剂和水是基本成分。其他结构成分可根据配方的目的和要求选用。近年来，精细化学品工业不断为化妆品工业提供许多新的原料和活性添加剂，使膏霜和乳液的配方更加多样化，产品性能专一化，以满足各种类型、年龄组和不同消费层次顾客的需要。

表 3-3-3　膏霜和乳液的主要组分

结构成分		主要功能	代表性原料
油溶性成分			
动植物类蜡和油脂	固体状	固化剂提高制品稳定性;赋予摇变性和触变效果;改善使用感和柔润效果;提高液态油的溶点，增强皮肤表面形成的疏水膜，赋予产品光泽	蜂蜡及其衍生物、鲸蜡、巴西棕榈蜡、小烛树蜡、木蜡、芳香蜡、十六醇、十八醇、硬脂酸、纯羊毛蜡等

续表

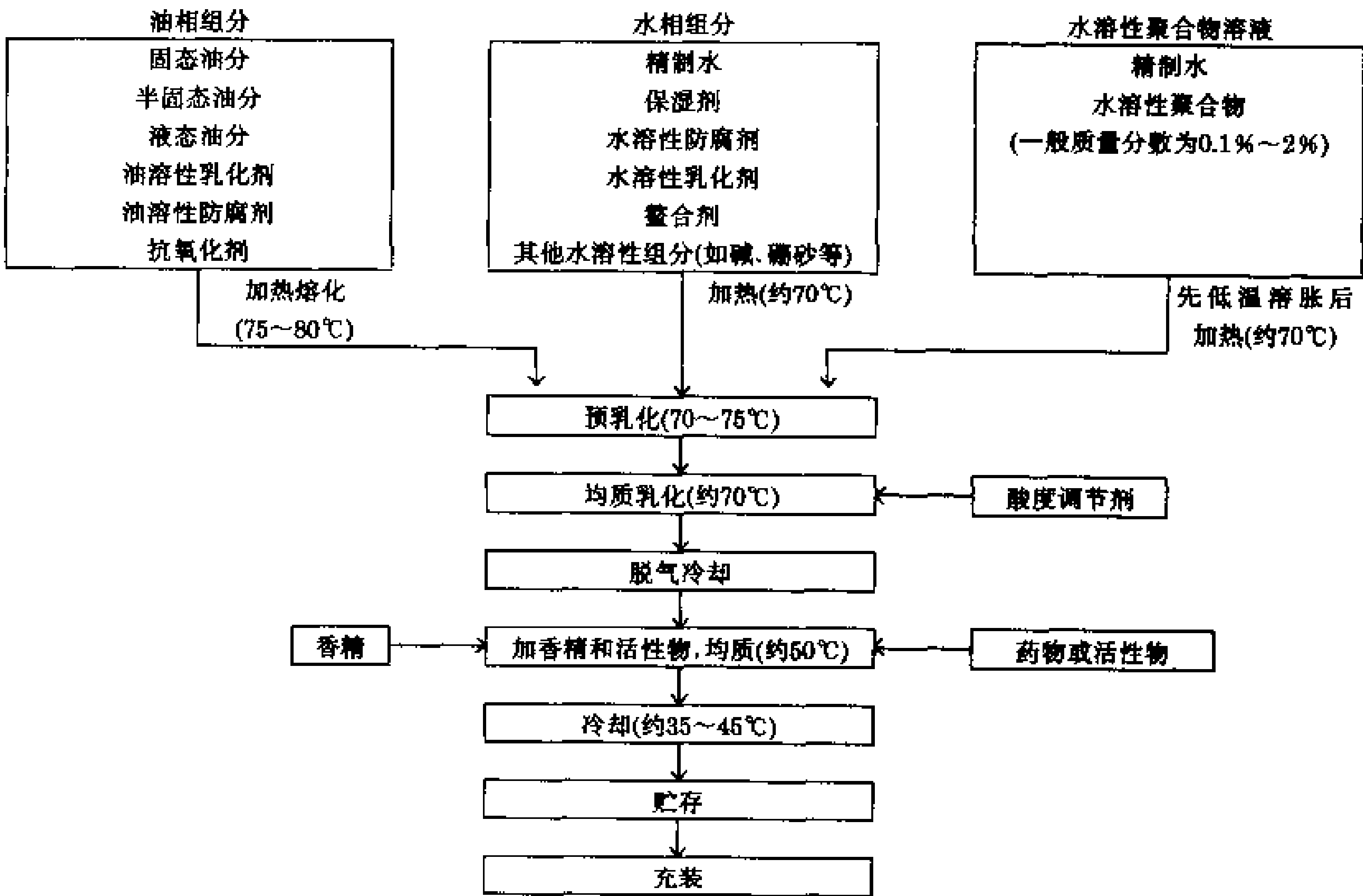
结构成分		主要功能	代表性原料
油溶性成分			
动植物类蜡和油脂	半固体状	具有固体状油脂和液体油脂的特性	可可脂、婆罗脂、牛油树脂、羊毛脂及其衍生物等
	液状	赋予皮肤柔软性、润滑性；促进皮肤吸收药物和有效成分；形成疏水性油膜，润肤，抑制水分蒸发，减少摩擦，增加光泽，有溶剂作用，可清洁皮肤	橄榄油、杏仁油、玉米油、小麦胚芽油、山茶油、蓖麻油、鳄梨油、水貂油、羊毛油、油醇、油酸、角鲨烷、马来化豆油、各种植物油溶性提取物、磷脂等
矿物类蜡和油脂	固体状	与动植物类固体状油溶成分相近	固体石蜡，精制地蜡，微晶蜡等
	半固体状	与动植物类半固体状油溶成分相近	凡士林等
	液体状	与动植物类液体油溶成分相近	液体石蜡，支链脂肪醇等
半合成或合成类		与动植类蜡和油脂相近	合成乳化蜡、合成蜂蜡、脂肪酸酯类、三甘油酯、合成聚醚类油、硅油等
水溶性成分			
保湿剂		角质层保湿，改善使用感，溶解作用	甘油、丙二醇、1,3－丁二醇、聚乙二醇、山梨醇及其衍生物、氨基酸、乳酸和乳酸钠、吡咯烷酮羧酸钠、葡萄糖酯类、甲壳质衍生物、透明质酸钠、神经酰胺等
水溶性聚合物		助乳化剂，分散和悬浮作用增加稳定性，调节流变性改善使用感，保湿作用	汉生胶、瓜尔豆胶及其衍生物、黄蓍胶、海藻酸酯，羟乙基纤维素、阳离子羟乙基纤维素、丙烯酸系聚合物、硅铝酸盐等
低碳醇		溶解其他成分，调节粘度	乙醇、异丙醇
精制水		溶解介质，给角质层水分	
其他功能添加剂			
乳化剂	W/O型乳化剂(HLB值3～6)	W/O型乳化剂，调节体系HLB值	司盘系列乳化剂、蜂蜡－硼砂体系硬脂酸单甘油酸、蔗糖双硬脂酸酯、甲基葡糖双硬脂酸酯、甲基葡糖倍半硬脂酸酯、羊毛醇、硬脂醇醚－2、油醇醚－3，聚甘油－3－双油酸酯、二甲基硅氧烷－聚醚共聚物、甲氧基PEG－200/十二烷基乙二醇共聚物，o－硬脂酰乳酸钠、硬脂酰乳酰乳酸钙、胆甾醇等
	O/W型乳化剂(HLB值8～18)	O/W型乳化剂、调节体系HLB值	吐温系列乳化剂、蜂蜡－硼砂体系脂肪酸皂(钾、钠、三乙醇胺)、油醇醚－3(或10)磷酸酯，DEA油醇醚－3(或10)磷酸酯、蔗糖硬脂酸酯、蔗糖椰子油酸酯，PEG－10(或20)甲基葡萄糖苷、PPG－10(或20)甲基葡萄糖苷、PPG－12－PEG－65羊毛油，PEG－30(或40)蓖麻油，16－18醇醚－20(或50)、硬脂醇醚－10(或20)，油醇醚－5(或10)、聚氧乙烯天然油脂、聚甘油－3硬脂酸酯、椰子油基羟乙磺酸钠，PEG－40硬脂酸酯、卵磷脂、PEG－75羊毛醇、甲氧基PEG－17/十二烷基乙二醇共聚物、二甲基硅氧烷磷酸酯

续表

结构成分	主要功能	代表性原料
防腐剂	抑菌，使产品对微生物稳定	对羟基苯甲酸甲酯和丙酯、咪唑烷基脲、氯丙烯氮金刚烷(Dowici/200)、Germall Ⅱ、苯甲酸等
抗氧化剂	抑制和防止产品氧化引起的酸败	2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)、叔丁基对羟基茴香醚(BHA)、α-生育酚、抗坏血酸酯等
紫外线吸收剂	防晒制品中用作防晒添加剂，一般护肤品中用于保护产品免受紫外线引起变质	甲氧基肉桂酸辛酯、二甲基对氨基苯甲酸辛酯、2-羟基-4-甲氧基二苯酮等
螯合剂	使金属离子螯合，防止产品变色、退色，对防腐有协同作用	EDTD-Na_4
着色剂	赋予产品颜色	各种化妆品允许使用色素
缓冲剂	调节产品的pH值 (平衡皮肤的pH)	柠檬酸-柠檬酸钠 乳酸-乳酸钠
香精和香料	产品赋香	各种化妆品用香精
药剂和活性物	赋予产品特定的功能	各种药剂，营养成分

四、膏霜和乳液的一般制造方法

膏霜和乳液的种类较多，其制造方法略有差别，一般如下方框图所示：



(一) 油相的调制

先把液状油分加于油相溶解锅内，在不断地搅拌的情况下，将固状和半固态油分加入其中，加热至70～75℃，使其完全溶解混合并保持在70℃。要避免过度加热和长时间加热，以防止原料成分变质劣化。一般可先加入抗氧化剂。容易氧化的油分、防腐剂和乳化剂可在乳化之前加于油相，溶解均匀后，即可进行乳化。

(二) 水相的调制

先把亲水性成分如甘油、丙二醇、山梨醇等保湿剂加入精制水中(如需皂化、乳化时，增加碱类等)，加热至约70℃。

加配方中含有水溶性聚合物，这类胶粘质需另外单独配制，浓度约为质量分数0.1%～2%，在室温下充分地搅拌，使其充分均匀地溶胀，防止结团。如有需要，可进行均质。在乳化前加热至约70℃，要避免长时间加热，以免引起粘度变化。

(三) 乳化

油相和水相的添加方法(油相→水相或水相→油相)、添加的速度、搅拌条件、乳化温度和时间、乳化器的种类、均质的速度和时间等对乳化体系粒子的形状及其分布状态，即对膏霜和乳液的质量都有很大的影响。

乳化温度约为70～75℃，一般比最高熔点的油分的熔化温度高5～10℃较合适。切忌在还存在有未熔化固体油分时开始乳化；或水相温度过低，混合后发生高熔点油分结晶析出的现象。如发生这样的情况，需将体系重新加热至70～75℃进行乳化。

均质的速度和时间因不同的乳化体系而异。含有水溶性聚合物的体系，均质的速度和时间要加以较严格的控制，以免过度剪切，破坏聚合物的结构，造成不可逆的变化，改变了体系的流变性质。

香精和活性物的添加，一般在低于50℃下进行，如遇对温度较敏感的活性物，可在更低的温度下添加，以确保其活性。

(四) 冷却

乳化后，乳化体系要冷却到接近室温。卸料温度取决于乳化体系的软化温度，一般应使其借助于自身的重力，从乳化锅内流出为宜。当然，也可用泵抽出。冷却方式一般是将冷却介质通入反应釜的夹套内边搅拌，边冷却。

冷却条件，如冷却速度、冷却时的剪切应力、终点温度等对乳化体系的粒子大小和分布都有影响，必须根据不同乳化体系，选择最优化的条件。特别是从实验室小试转入大规模生产时尤为重要。

(五) 充装

一般是贮存1天或几天后再用灌装机充装。充装前需对产品的质量进行评定。

第二节　护肤膏霜和乳液制品各论

一、润肤膏霜和乳液

市售的护肤膏霜和乳液的名称较混乱，名称也是各种各样的。一般润肤膏霜和乳

液(Moisturing cream and lotion，或Emollient cream and lotion)的目的是恢复和维持皮肤健美的外观和良好润湿条件。现已发现水是保持表皮角质层的塑性、柔软和平滑必不可少的物质。如果从角质层中蒸发引起水分的损失超过从表皮下层补充的水分，皮肤就会脱水和失去柔韧性。单独使用油分是不会恢复皮肤柔韧性的。皮肤的角质层，若能保持20%～30%的正常水分含量，则可维持皮肤的柔软性；角质层水分含量少于10%时，皮肤呈鳞片状或干裂。

干皮肤按其成因有两种基本类型。一种是由于低温度和空气运动(如冬天和空调环境)使角质层正常的水合状态改变。这种类型的干皮肤是可以通过一般润肤膏霜和乳液使其恢复正常状态。另一种是随着年龄增加的自然老化，或长期暴露于紫外线下造成的损伤而引起的干皮肤。这类干皮肤是较难恢复原来的状态的，只能使用药物或活性物的护肤品延续或减轻这类老化现象。

恢复干皮肤水分的正常平衡可采取三种途径：赋予吸留性油膜、保湿剂和补充皮肤所缺少的养分。在多数情况下是三种途径的结合使用。目前各种各样的功能添加剂广泛地应用于润肤膏霜和乳液中，市售产品的名称和种类也日趋多样化。

(一) 润肤膏霜[8~10]

典型的润肤膏霜不含或少含特殊功能的添加剂，它选用传统的油脂、保湿剂和乳化剂体系。它的成本较低，颇受消费者欢迎，在当今护肤品市场(特别是发展中国家)占相当的份额。此外，一些原型配方也可作为改进产品性能的基础。

配方3-3-1　　蜂蜡-硼砂乳化体系O/W型润肤霜(质量分数/%)

	配方	1	2	3	4
A组分	蜂蜡	12.6	5.0	10.0	10.0
	白矿油	38.0	15.0	—	20.0
	羊毛脂	12.6	20.0	5.0	3.0
	地蜡	4.5	5.0	—	—
	可可脂	—	5.0	—	—
	红花油	—	—	25.0	—
	固体石蜡(55℃/60℃)		—	5.0	—
	棕榈酸异丙酯			15.0	—
	16-18醇			1.0	—
	氢化植物油	—	—	—	25.0
	吐温-60	—		—	2.0
	司盘-60	—	—	—	5.0
	对羟苯甲酸丙酯	0.15	0.15	0.15	0.15
	抗氧化剂(BHT)	0.05	0.05	0.05	0.05
B组分	对羟基甲酸酸甲酯	0.15	0.15	0.15	0.15
	硼砂	0.8	0.5	0.9	0.7
	去离子水	31.15	49.15	37.75	33.95
	香精		适	量	

配方3-3-2　　多元醇脂肪酸酯乳化体系O/W型润肤霜(质量分数/%)

	配方	1	2	3	4
A组分	白矿油	20.0	3.5	8.0	7.5
	凡士林	31.0	—	—	—
	地蜡	5.0	—	—	—
	羊毛脂	5.0	—	0.5	—
	羊毛酸异丙酯	—	1.5	—	—
	蜂蜡	—	2.5	—	—
	硬脂酸	—	3.0	3.0	—
	硬脂酸单甘酯(自乳化型)	—	6.0	3.0	7.5
	十六-十八醇	—	3.0	—	2.0
	凡士林、羊毛脂、羊毛醇(Amerchol C)	—	40	—	—
	失水山梨酸倍半油酸酯	4.0	—	—	—
	乙酰化羊毛脂	—	—	0.5	—
	棕榈酸异丙酯	—	—	2.0	1.0
	PEG-400单硬脂酸酯	—	—	—	12.5
B组分	三乙醇胺	—	1.0	0.2	—
	甘油	5.0	2.5	3.5	5.0
	丙二醇	—	—	2.5	3.0
	月桂醇硫酸酯钠盐	—	—	—	0.2
	精制水	加至100			
	防腐剂、抗氧化剂、香精	适量			

配方3-3-3　　润肤膏(质量分数/%)

	配方	1	2
A组分	硬脂酸	2.00	3.00
	十六醇	3.00	—
	辛醇	—	3.00
	硬脂酸单甘酯	2.00	2.00
	硬脂酸单甘酯(自乳化型)	1.00	—
	吐温-60	—	0.6
	凡士林	2.00	4.00
	羊毛脂	—	2.00
	白矿油	—	6.00
	角鲨烷	6.00	—
	2-乙基己酸三甘油酯	4.00	5.00
	2-乙基己酸十六醇酯	6.00	—
	棕榈酸异丙酯	—	4.00
	对羟基苯甲酸丁酯	0.10	0.10
B组分	甘油	3.00	3.00
	丙二醇	6.00	6.00
	三乙醇胺	0.85	0.90
	对羟基苯甲酸甲酯	0.10	0.10
	香精	0.10	0.10
	去离子水	63.85	60.20

配方3-3-4　　含水溶物聚合物面部润肤霜[11](质量分数/%)

乙基己醇-p-甲氧基肉桂酸酯	4.90	聚丙烯酸树脂(Carbomer 941)	0.10
丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷	2.10	对羟基苯甲酸甲酯	0.20
乙烯-丙烯酸共聚物	0.50	对羟基苯甲酸丙脂	0.10
羟丙基甘油醚	5.00	咪唑烷基脲	0.10
凡士林	2.00	EDTA-Na_4	0.10
二甲基硅氧烷	0.40	酪氨酸	0.10
硬脂醇醚-100	0.70	氢氧化钾	0.37
硬脂酸单甘酯	0.30	二氧化钛	0.40
十六醇	1.20	香精	0.15
硬脂酸	0.52	精制水	加至 100.00
聚丙烯酸树脂(Carbomer 934)	0.10		

配方3-3-5　　含阴离子聚合物和二甲基硅氧烷润肤霜[12](质量分数/%)

十甲基环五硅氧烷	21.00	对羟基苯甲酸乙酯	0.2
2-乙基己醇-p-二甲基氨基甲苯酸酯	1.00	丙二醇	1.00
聚二甲基硅氧烷(M. 7000)	5.00	甘油	10.00
二甲基硅氧烷-聚醚(M. 6000)	4.00	透明质酸钠	0.10
二硬脂基二甲基氯化铵	0.80	绿土(Smectite Clay)	1.20
2-羟基-4-甲氧基二苯(甲)酮	0.10	精制水	加至 100.00
维生素E醋酸酯	0.10		

(二) 润肤乳液

润肤乳液(Moisturing lotion，或Emollient lotion，或Liquid cream)是最流行的液态乳化制品，年青妇女常用润肤乳液代替粉底霜使用，一些含营养添加剂的润肤乳液代替晚霜使用。近年来，轻质(含油量较低)含水溶性聚合物的润肤乳液较流行，这类乳液质地细腻，外观诱人，用后肤感好，稳定性高。

配方3-3-6　　润肤乳液(质量分数/%)

	配方	1	2
组分A	硬脂酸	2.4	2.0
	蜂蜡	0.4	—
	十六醇	0.7	1.2
	白矿油	1.0	5.0
	棕榈酸异丙酯	0.6	2.0
	硬脂酸单甘酯	1.6	—
	吐温-60	0.3	—
	羊毛脂	—	2.0
	司盘-60	—	1.8
	PEG-2-十六醇醚	—	1.0
组分B	EDTA-Na_2	0.1	—
	硼砂	0.2	—
	三乙醇胺	0.7	1.0
	丙二醇	7.0	—
	甘油	—	4.0
	去离子水	85.0	80.0
	防腐剂、香精	适量	适量

配方3-3-7 润肤乳液[9](质量分数/%)

	配方	1	2	3
组分A	十六醇	1.00	0.52	0.20
	二乙二醇单硬脂酸酯	2.00	—	—
	羊毛脂	2.00	1.04	—
	硬脂酸	2.00	0.94	1.00
	棕榈酸异丙酯	10.00	—	10.00
	硬脂醇	—	0.94	—
	白矿油	-	26.00	10.00
	吐温-60	—	—	0.50
	司盘-60	—	—	5.00
	蜂蜡	—	—	2.00
	羊毛油	—	—	10.00
	对羟基苯甲酸丙酯	0.15	—	0.15
	对羟基苯甲酸丁酯	—	0.01	—
组分B	对羟基苯甲酸甲酯	0.15	0.09	0.15
	三乙醇胺	1.00	0.52	0.40
	硼砂	—	—	0.10
	海藻酸钠	—	0.36	—
	甘油		—	5.00
	精制水	81.40	69.33	55.30
	香精	0.30	0.25	0.30

配方3-3-8 含水溶性聚合物润肤乳液[13](质量分数/%)

组分A	硬脂酸单甘酯	4.00
	白矿油	3.00
	辛酸/癸酸三甘油酯	4.00
	氢化植物油	1.50
	硬脂酸	2.00
	月桂醇醚-23	0.80
组分B	聚丙烯酸树脂(2%分散液)(Carbomer 940)	15.0
	山梨(糖)醇(70%水溶液)	2.00
	丙二醇	3.00
	三乙醇胺	0.60
	对羟苯甲酸甲酯	0.20
	去离子水	63.90
	香精、防腐剂	适量

配方3-3-9 含聚合物和阳离子调理剂润肤乳液[14](质量分数/%)

	配方	1	2
组分A	棕榈酸异丙酯	2.50	2.50
	白矿油	1.00	1.00
	羟基硬脂酸辛酯	1.00	1.00
	硬脂酸单甘酯	1.00	1.00
	二甲基硅氧烷(100mm²/s)	0.50	0.50
	十六醇	-	0.20
	丙烯酸酯/$C_{10\sim30}$烷基丙烯酸酯交联聚合物	0.4	0.40

续表

	配方	1	2
组分B	甘油	2.00	2.00
	三乙醇胺	0.30	0.30
	二硬脂基二甲基氯化铵	0.10	0.10
	去离子水	90.30	80.00
组分C	羟丙基甲基纤维素	—	0.10
	去离子水	—	10.00
组分D	咪唑烷基脲、对羟苯甲酸甲酯和丙酯、丙二醇	0.9	0.9

配方3-3-10　　含聚合物润肤乳液[15](质量分数/%)

甲基丙烯酸2-(全氟辛基)乙酯/甲基丙烯酸酯共聚物	5.00	聚氧乙烯甲基糖苷	2.00
		聚醚改性二甲基硅氧烷	1.00
八甲基环四硅氧烷	10.00	α-单异硬脂基甘油醚	2.00
神经酰胺同系物	1.00	精制水	加至100.00
甘油	5.00		

配方3-3-11　　甲基化环糊精稳定的乳液[16](质量分数/%)

异硬脂醇磷酸酯	1.20	L-精氨酸	0.60
失水山梨单硬脂酸酯	2.00	甲基化环糊精	0.50
白矿油	30.00	精制水	加至100.00

二、晚　　霜

晚霜(Night cream)是专用于夜间就寝前使用的润肤霜，主要用于面部和颈部。传统的晚霜含较多低熔点的油脂和酯类，在涂抹或按摩后几小时内还留在皮肤上或保持其流动状态，易于分散，但不会很快地消失，在使用时也不会沾污衣服和床单。这类膏霜含油量高，常为W/O型、软固状或粘液状膏体。

晚霜在皮肤表面形成的吸留油层可减慢透过表皮的水分损失，润滑皮肤表面的作用，赋予平滑肤感，使角质层最外层的锯齿形细胞变得平滑。近年来，市售的一些晚霜常常声明含有一些营养成分(nutritive)、活性物，甚至含有激素(hormones)。有些情况会混淆化妆品与药品的区别，因此，发展这类产品时应注意有关法规的限制。一些生产厂家把含有营养皮肤组织活性物的润肤霜称为活组织润肤霜(Tissue cream)，如含多量的营养成分的润肤霜称为营养霜(Nourishing cream)或皮肤养料(Skin food)；如含有抗皱、延缓皮肤老化的活性成分的润肤霜称为抗皱霜(Antiwrinkle cream)，或抗衰老护肤霜(Anti-ageing cream)，或回复青春润肤霜(Rejuvenating cream)。特别是营养霜、抗皱-抗衰老的护肤霜已成为护肤品市场上一类重要的产品。

配方3-3-12　　含维生素E和天然油晚霜[17](质量分数/%)

组分A	去离子水	43.45
	硼砂	0.70
	甘油	2.00
	汉生胶	0.30
	EDTA－Na_4	0.10
组分B	十六－十八醇	2.00
	失水山梨醇倍半油酸酯	2.00
	硬脂酸单甘酯	5.00
	澳洲坚果油(Macadaima nutoil)	8.00
	维生素E醋酸酯	0.20
	白矿油	15.00
	棕榈酸辛酯	8.00
组分C	丙二醇、咪唑烷基脲、对羟基苯甲酸甲酯和丙酯(Gemaben Ⅱ)	1.00
组分D	香精	0.25

配方3-3-13　　含EFA、维生素和多肽晚霜[18](质量分数/%)

组分A	去离子水	55.75
组分B	聚丙烯酰胺	0.15
组分C	聚丙烯酸树脂(Carbopol 940,2%)	15.00
组分D	亚油酸、亚麻酸、花生酸、维生素E	0.30
	硬脂酸	1.70
	16醇	3.00
	羊毛油	2.00
	白矿油	9.00
	失水山梨醇倍半油酸酯	2.00
	$C_{12\sim15}$醇苯甲酸酯	2.50
组分E	丙二醇、咪唑烷基脲、对羟基苯甲酸甲酯和丙酯(Germaben Ⅱ)	1.00
组分F	甘油	3.00
组分G	维生素A棕榈酸酯－多肽(Vitazyme A Plus)	1.00
组分H	去离子水	3.00
	氢氧化钾	0.30
	EDTA－Na_4	0.10
	香精	0.20

配方3-3-14　含支链酯类和二甲基硅氧烷晚霜(软性W/O型)[18](质量分数/%)

组分A	异硬脂醇异硬脂酸酯	6.10
	异硬脂酸三甘油酯	6.10
	异硬脂酸异丙酯	2.80
	丙二醇异硬脂酸酯	2.80
	十六烷基二甲基硅氧烷－聚醚	4.20
	微晶蜡	0.70
	对羟基苯甲酸丙酯	0.03
组分B	甘油	2.50
	氯化钠	1.00
	丙二醇	0.50
	对羟基苯甲酸甲酯	0.17
	二羟甲基二甲基乙内酰脲	0.30
	去离子水	72.70
组分C	香精	适量

配方3-3-15　　含透明质酸和维生素营养型晚霜[19](质量分数/%)

组分A	PG-3蜂蜡	7.30
	地蜡	4.30
	轻质白矿油	19.50
	肉豆蔻酸异丙酯	2.30
	硬脂酸单甘酯	2.10
	PEG-100硬脂酸酯	1.50
	乳化蜡NF(Polawax NF)	1.20
	十六-十八醇醚-20	1.00
	异硬脂酸	0.80
	维生素E	0.10
	维生素A棕榈酸酯	0.10
组分B	去离子水	58.15
	咪唑烷基脲	1.00
	硼砂	1.00
	聚丙烯树脂(Carbopol 940)	0.15
	透明质酸	0.10

配方3-3-16　　轻质不油腻晚霜[20](质量分数/%)

组分A	去离子水	74.40
	对羟基苯甲酸甲酯	0.20
	EDTA-Na_4	0.15
	山梨(糖)醇	4.00
	抗氧化剂(BHA)	0.20
	聚丙烯酸树脂(Carbopol 934)	0.35
组分B	三乙醇胺	1.20
组分C	白矿油、羊毛醇	10.00
	羊毛脂	0.75
	PVP/二十碳烯共聚物(Ganex V-220)	3.50
	PEG-40硬脂酸酯	0.80
	对羟基苯甲酸丙酯	0.20
	硬脂酸	2.50
组分D	吐温-80	1.00
	维生素A棕榈酸酯	0.15
组分E	芦荟(40%)	0.60

配方3-3-17　　晚霜[13](质量分数/%)

组分A	十六-十八醇醚、十六-十八醇	3.0
	硬脂醇	2.0
	硬脂酸单甘酯	2.0
	二聚亚麻酸二异丙酯	5.0
	棕榈酸辛酯	5.0
	凡士林	3.0
	二甲基硅氧烷(350mm^2/s)	1.0
组分B	去离子水	70.0
	羟丙基瓜尔豆胶	0.3
	甘油	7.0
	硅铝酸镁	0.9
组分C	防腐剂、香精	适量

三、营养霜和乳液

营养霜(Nourishing cream)的基质成分与晚霜相近，但它更加强调添加的营养成分，以期达到对皮肤有更良好的滋润和保养功效，并在一定程度上，在市场竞争中也起着广告宣传的效果。国内外市售营养霜所使用的营养添加剂有各种各样，大量文献和专利报道了这方面的发展和应用[21~24]。表3－3－4列出有关的参考文献介绍的一些营养霜和乳液及添加剂。

表 3-3-4　　一些营养霜和乳液及主要添加剂

产品名称	主要营养添加剂	参考文献
含氨基酸和胶原(蛋白)[17,18,20]：		
含胶原(蛋白)润肤霜	胶原(蛋白)，角鲨烷	〔25〕
粗糙皮肤用润肤霜	可溶性胶原(蛋白)、肌肽	〔26〕
含氨基酸润肤乳液	*l*－精氨酸－天冬氨酸盐、维生素E醋酸酯	〔27〕
延时保湿润肤乳液	弹性蛋白水解产物、羧甲基甲壳质、大豆卵磷脂、鞘类糖脂、植物甾醇	〔28〕
含水解多肽润肤乳液	水解多肽衍生物、胡萝卜提取物	〔29〕
颈部润肤乳液	乙酰化碱处理胶原、蛋白多糖	〔30〕
增进代谢润肤乳液	水解丝蛋白、加溶蛋壳膜、角鲨烷、橄榄油	〔31〕
含脂质体润肤乳液	胶原(蛋白)、维生素E醋酸酯、全氢角鲨烯、大豆卵磷脂分散液	〔32〕
含氨基酸两相乳液	氨基酸、角鲨烷、鳄梨油、霍霍巴油、二甲基硅氧烷、草药提取物	〔33〕
含角鲨烷：		
加速皮脂分泌润肤霜	角鲨烷、维生素D_3衍生物	〔34〕
润肤霜	角鲨烷、聚呋喃果糖	〔35〕
半透明润肤乳液	角鲨烷、聚甘油脂肪酸酯	〔36〕
不含表面活性剂的润肤乳液	角鲨烷、羟丙基β－环糊精、硅酸镁钠、汉生胶	〔37〕
润肤微乳液	角鲨烷、环状二甲基硅氧烷、霍霍巴油	〔38〕
W/O型润肤乳液	角鲨烷、二甲基硅氧烷衍生物	〔39〕
含磷脂：		
老年干皮肤用乳液	(神经)鞘磷脂/磷脂酰胆碱(1：8)、角鲨烷	〔40〕
软化皮肤乳液	氢化卵磷脂、聚氧乙烯脂甾醇醚、1，2，3，4－丁四醇	〔41〕
甘油/油润肤乳液	1－棕榈酰－3－甘油磷脂基胆碱、广藿香醇、胆甾醇、橄榄油	〔42〕
酪蛋白－卵磷脂乳液	酪蛋白－卵磷脂复合物	〔43〕
润肤乳液	1－棕榈酰－3－甘油磷脂基胆碱、角鲨烷	〔44〕
含维生素[17,19,45,46]：		
含维生素E润肤乳液	*dl*－生育酚醋酸酯、棕链孢素(Fucoidin)	〔47〕
含维生素E润肤乳液	生育酚醋酸酯、*l*－*o*－胆甾烯基－3－*o*－甲基甘油	〔48〕
热敏液晶润肤液	α－生育酚、胆甾醇酯类	〔49〕
含维生素H润肤乳液	维生素H(*d*－Biotin)、辛酸癸酸三甘油酯	〔50〕
含天然保湿因子：		
皮肤治疗润肤霜	吡咯烷酮羧酸、D,L－泛醇、尿囊素	〔51〕
稳定含尿素润肤霜	吡咯烷酮羧酸钠、尿素	〔52〕
三层润面乳液	吡咯烷酮羧酸钠	〔53〕
含保湿因子润肤霜	吡咯烷酮羧盐及其衍生物、甜杏仁油	〔54〕

续表

产品名称	主要营养添加剂	参考文献
含多糖类[62]：		
含透明质酸钠润肤霜	透明质酸、角鲨烷等	[55]
含低分量透明质酸润肤乳液	透明质酸钠(M_r 5000)	[56]
润肤乳液	透明质酸钠、海藻糖	[57]
含透明质酸钠润肤霜	透明质酸钠 二氧化钛	[58]
含无机盐润肤乳液	软骨素硫酸酯钠盐	[59]
皮肤治疗润肤乳液	透明质酸钠、多糖改性蛋白酶	[60]
含燕麦β-葡聚糖润面霜	燕麦β-葡聚糖、琉璃苣油	[61]
含神经酰胺[63]：		
防晒护肤霜	神经酰胺酶B、甲氧基肉桂酸辛酯	[64]
含神经酰胺润肤霜	糖基神经酰胺、角鲨烷	[65]
W/O润肤乳液	神经酰胺、霍霍巴油	[66]
促角质细胞释放乳液	神经酰胺Ⅱ、l-乳酸、角鲨烷	[67]
含似神经酰胺润肤乳液	N-(2-羟基-3-十六烷基氧丙基)-N-(2-羟乙基)-2-(羟十六烷基酰胺)(似神经酰胺)	[68]
双层润肤乳液	神经酰胺、透明质酸、橄榄油	[69]
含其他营养添加剂：		
润肤膏	ω-二十烷酸-9,12-十八碳二烯酸酯	[70]
水合、营养、消炎润肤霜	D-葡糖胺、芸香提取物、谷氨酸、D-葡萄糖	[71]
干皮肤润肤霜	β-谷甾醇、神经节苷脂、角鲨烷	[72]
具有液晶结构润肤霜	γ-谷维醇、18-β甘草亭酸、尿囊素、芦荟提取物、玻璃苣油、葵花油、维生素E醋酸酯	[73]
晚霜	仙人掌提取物、胡萝卜提取物、牛油树脂、霍霍巴油、维生素E醋酸酯	[74]
调理润肤霜	蜜蜂花叶提取物、维生素E醋酸酯	[75]
芦荟消炎膏	棕榈酰水解动物蛋白、芦荟胶、角鲨烷	[76]

配方3-3-18　　含胶原(蛋白)粗皮肤用润肤霜[26](质量分数/%)

白矿油	30.00	可溶性胶原(蛋白)	1.00
蜂蜡	5.00	l-肌肽	0.20
羊毛脂	5.00	对羟基苯甲酸甲酯	0.20
十六醇	5.00	羧基乙烯聚合物	0.50
硬脂酸单甘酯(自乳化)	3.50	氢氧化钾	0.20
甘油	3.00	香精	0.20
失水山梨醇硬脂酸酯	1.50	去离子水	加至100.00

配方3-3-19　　含胶原(蛋白)颈部润肤乳液[30](质量分数/%)

乙醇	10.00	蛋白多糖提取物(10%)	5.00
香精	0.10	对羟基苯甲酸甲酯	0.10
聚氧乙烯氢化蓖麻油	0.40	柠檬酸	0.50
甘油	5.00	柠檬酸钠	0.30
1,3-丁二醇	4.00	去离子水	加至100.00
乙酰化碱处理胶原溶液(5%)	20.00		

配方3-3-20　　含角鲨烷皮脂分泌加速润肤霜[34](质量分数/%)

维生素D_3衍生物	1.00	硬脂酸单甘酯	2.00
丙二醇	5.00	吐温-20	2.00
十六醇	4.00	对羟基苯甲酸甲酯	0.10
蜂蜡	5.00	对羟基苯甲酸乙酯	0.15
角鲨烷	35.00	香精	0.10
羊毛脂	5.00	去离子水	加至100.00

配方3-3-21　　含角鲨烷润肤微乳液[38](质量分数/%)

环状二甲基硅氧烷	20.00	去离子水	20.80
角鲨烷	14.70	甘油	4.00
十六醇、吐温-60、PEG-150硬脂酸酯，硬脂醇醚-20	2.00	对羟基苯甲酸甲酯	0.15
		对羟基苯甲酸丙酯	0.15
肉豆蔻酸异丙酯	3.00	防腐剂(Germall 115)	0.20
霍霍巴油	10.00	吐温-20	25.00

配方3-3-22　　老年干皮症润肤乳液[40](质量分数/%)

(神经)鞘磷脂/磷脂酰胆碱(1∶8)	5.00	山梨酸	0.20
角鲨烷	25.00	去离子水	加至100.00

配方3-3-23　　软化皮肤乳液[41](质量分数/%)

1,2,3,4-丁四醇	2.00	香精	适量
丙二醇	1.00	氢化卵磷脂	0.10
柠檬酸	0.20	聚氧乙烯胆甾醇醚	0.10
乙醇(95%)	10.00	去离子水	加至100.00

配方3-3-24　　含维生素E和天然油晚霜[17](质量分数/%)

组分A	去离子水	43.45		澳洲坚果油(oil of Aloha)	8.00
	硼砂	0.70		维生素E醋酸酯	0.20
	甘油	2.00		蜂蜡	12.00
	汉生胶	0.30		白矿油	15.00
	EDTA-Na_4	0.10		棕榈酸辛酯	8.00
组分B	16-18醇	2.00	组分C	防腐剂(Germaben Ⅱ)	1.00
	失水山梨醇倍半油酸酯	2.00	组分D	香精	0.25
	硬脂酸单甘酯	5.00			

配方3-3-25　　含维生素E W/O润肤霜[46](质量分数/%)

十六-十八醇	1.0	生育酚	5.0
油酸甘油酯	2.0	甘油(86%)	3.0
聚甘油-3-二异硬脂酸酯	4.0	硫酸镁($MgSO_4\cdot7H_2O$)	0.9
二辛基环己烷(Cetiol s)	8.0	精制水	加至100.00
地蜡	7.0		

配方3-3-26　　含维生素E润肤乳液[45](质量分数/%)

组分A	异十六醇硬脂酸酯	7.50		对羟基苯甲酸丁酯	0.05
	生育酚	5.00	组分B	去离子水	59.95
	椰子油基辛酸/癸酸酯	2.00		丙二醇	6.00
	十六-十八醇,十六-十八醇醚-20	1.10		聚丙烯酸树脂(Carbopol 940,2%溶液)	15.00
	硬脂酸	1.00		对羟基苯甲酸甲酯	0.25
	月桂醇醚-23	0.50		咪唑烷基脲	0.25
	二甲基硅氧烷(Silicon 200)	0.40		EDTA-Na_2	0.05
	硬脂酸单甘酯	0.25		三乙醇胺(99%)	0.60
	对羟基苯甲酸丙酯	0.10			

配方3-3-27　　含吡咯烷酮羧酸衍生物(PCA)润肤霜[54](质量分数/%)

吡咯烷酮羧酸钠	2.5	肉豆蔻醇乙氧基肉豆蔻酸酯	5.0
吡咯烷酮羧酸钾	2.5	十六醇醚-20	4.0
月桂醇吡咯烷酮羧酸酯	2.5	二甲基硅氧烷	1.0
甜杏仁油	4.5	三乙醇胺	(pH调至7)适量
白矿油(高粘度)	3.0	防腐剂混合物	1.0
乙酰化羊毛脂	2.0	香精	0.2
十六醇	2.5	去离子水	加至100.0

配方3-3-28　　皮肤治疗润肤霜[51](质量分数/%)

聚丙烯酸树脂(Carbopol 940)	0.50	对羟基苯甲酸丙酯	0.10
尿囊素	0.20	十六醇	1.50
DL-泛醇	1.50	十二醇醚-23	2.00
二甲基硅氧烷-硅凝胶混合物(Simethicone)	0.10	C_{12-15}醇苯甲酸酯	4.00
聚甘油甲基丙烯酸酯	5.00	硬脂酸	1.50
甘油	3.00	失水山梨醇单硬脂酸酯	1.00
丙二醇	1.00	三乙醇胺	1.00
丙二醇二辛酸/癸酸酯	2.00	吡咯烷酮羧酸	0.05
对羟基苯甲酸甲酯	0.20	去离子水	加至100.00

配方3-3-29　　三层润面液[63](质量分数/%)

吡咯烷酮羧酸钠(50%)	10.00	聚氧乙烯甘油单油酸酯	20.00
甘油	20.00	白矿油	50.00

配方3-3-30　　含透明质酸润肤霜[55](质量分数/%)

透明质酸	0.1	司盘-60	2.0
可溶性蛋壳膜	0.5	吐温-60	2.0
2-(*N*-十六烷基-*N*,*N*-二甲基乙基)磷酸内铵	0.5	甘油	5.0
角鲨烷	10.0	对羟基苯甲酸甲酯	0.1
白蜡	5.0	去离子水	加至100.0
十六醇	4.0		

配方3-3-31　　含多糖润肤液[57](质量分数/%)

乙醇	20.00	对羟基苯甲酸乙酯	0.10
1,3-丁二醇	5.00	海藻糖	6.00
透明质酸钠	0.30	去离子水	加至100.00
聚氧乙烯油醇醚	0.80		

配方3-3-32　　含燕麦β-葡聚糖润面霜[61](质量分数/%)

组分A	去离子水	适量	组分C	去离子水	1.00
	聚丙烯酸树脂(Carbopol 934)	0.40		三乙醇胺	0.40
组分B	道白粉(Ostar C1-15)	5.00	组分D	防腐剂(Germaken Ⅱ-E)	1.00
	十六醇	2.00		燕麦β-葡聚糖(Ostar Glucam 1A)	5.00
	琉璃苣油(脱臭)	3.00		香精	适量
	Canola油(脱臭)	2.00		去离子水	加至100.00

配方3-3-33　　含神经酰胺润肤霜[65](质量分数/%)

蜂蜡	2.00	失水山梨醇硬脂酸酯	3.00
硬脂酸	5.00	糖基神经酰胺	0.20
硬脂醇	3.00	丙二醇	5.00
氢化羊毛脂	2.00	对羟基苯甲酸甲酯	0.20
角鲨烷	15.00	去离子水	加至100.00
吐温-60	3.00		

配方3-3-34　　含神经酰胺W/O润肤乳液[66](质量分数/%)

霍霍巴油	3.00	甘油	20.00
白矿油	4.00	对羟基苯甲酸甲酯	0.10
神经酰胺	10.00	香精	0.10
十聚甘油十油酸酯	3.00	去离子水	加至100.00
氯化镁	0.40		

配方3-3-35　　促角质细胞释放润肤乳液[88](质量分数/%)

PPG-5-十六醇醚-20	6.30	十六醇辛酸酯	16.28
聚甘油-6-油酸酯	14.70	环状二甲基硅氧烷	8.80
PEG-8辛酸/癸酸甘油酯	17.60	角鲨烷	5.60
L-乳酸(99%)	9.50	神经酰胺Ⅱ	0.25
异硬脂醇新戊酸酯	20.68	去离子水	加至100.00

四、按　摩　霜

按摩霜(Massage cream)又称润滑霜(Lubricating cream)，它主要用于面部按摩，用作润滑剂，也可用于身体的其他部位。早期按摩霜主要是为了减少按摩时引起的不舒适感。它的成分简单，目的单纯，产品曾不受重视。近年来，随着化妆品学和美容技术的发展，发现按摩对美容有相当的助益作用后，按摩霜受到重视，而且演变成为兼备清洁、滋润、理疗等多功能的按摩霜和油。

根据文献记载，按摩可促进皮肤血液循环，从而防止真皮中乳头体的萎缩和表皮弹性纤维的退化，更可防止皮下脂肪的积聚，以及血液循环的障碍所引起的淤血。一般按摩前，必须先洗脸，再用热毛巾热敷，或以热蒸汽蒸熏，然后，均匀地擦上按摩霜。以鼻梁为中心线，向外而下地按摩，遇皱纹处，如眼角处，则按摩的方向与皱纹线成直角。约经30～40min的按摩后，再用纱布或纸巾拭去余下的按摩霜。最后用冷水洗脸一次，或擦上收敛性化妆水。按摩后的皮肤，因经揉动，肌肉较睏乏，因此，最好在就寝前按摩，随后再擦上营养霜或乳液，以恢复疲劳。

按摩霜的形态随使用目的而异，大致可分为无水油性非乳化型的按摩霜和油、含水乳化型按摩霜(一般为W/O型，也有O/W型)。按摩霜基质与冷霜和晚霜相近，采用流动点低、粘度较低的油脂、天然油、矿物油和蜡类为原料。常配合漂白剂、杀菌剂、皮肤柔软剂、营养成分和植物提取物。有时采用脂质体微囊、纤维素海绵状微球，产品呈柔软砂感。由于需摩擦操作，要求膏体稳定，且不刺激皮肤，因此，选用原料和添加剂(例如香精和防腐剂等)时，应特别注意。产品上市前必须进行安全性的临床评价。

按摩霜也包括减肥按摩霜和运动损害以及恢复疲劳按摩霜。这些将在疗效化妆品部分中讨论。

配方3-3-36　　按摩霜(质量分数/%)

	W/O型	O/W型
蜂蜡	9.0	12.0
白矿油	15.0	15.0
肉豆蔻酸异丙酯	10.0	25.0
凡士林	12.0	—
白蜡	6.0	—
十六醇	—	4.0
羊毛脂	—	5.0
PEG-75羊毛脂	7.0	—
硬脂酸单甘酯	—	2.0
失水山梨醇倍半油酸酯	5.0	—
吐温-60	—	1.0
维生素C棕榈酸酯	1.0	—
六氯酚	—	0.1
氨基酸	—	0.2
丙二醇	—	5.0
硼砂	—	0.7
去离子水	35.0	30.0
香精、防腐剂	适　　量	

配方3-3-37　　按摩霜(质量分数/%)

白矿油、凡士林、羊毛醇、羊毛脂(Cremba)	3.00	羟基硬脂酸辛酯	4.00
角鲨烷	8.00	十六-十八醇、PEG-20硬脂酸酯	2.00
硬脂酸单甘酯	2.00	甘油	3.00
十六-十八醇醚-10	1.00	聚丙烯酸树脂(Carbopol 934)	0.24
DEA-十六醇磷酸酯	0.50	三乙醇胺	调节pH至6.5~7.0
硬脂酸	2.50	去离子水	73.76

配方3-3-38　　按摩霜[17](质量分数/%)

组分A	硬脂酰硬脂酸异辛酯	20.00
	己二酸二异丙酯	8.00
	苹果酸二辛酯	2.00
	硬脂酸单甘酯(自乳化型)	6.00
	PEG-20硬脂酸酯	3.00
组分B	聚丙烯酸树脂(Carbopol 954)	0.50
组分C	去离子水	加至100.00
组分D	三乙醇胺	0.60
	去离子水	2.00
组分E	马来化豆油	3.00
组分F	丙二醇	7.00
	对羟基苯甲酸甲酯	0.25
	对羟基苯甲酸丙酯	0.25
组分G	咪唑烷基脲	0.30
	去离子水	3.00
组分H	环状二甲基硅氧烷、二甲基硅氧烷	2.00
组分J	香精	0.10

注: 各组分需分别配制和添加。

五、粉底霜[2,8]

粉底霜(Foundation cream)主要用于涂抹白粉及其它美容化妆品前涂抹在皮肤上，预先打下光滑而有润肤作用的基底。它有助于粉剂粘着于皮肤，也作为皮肤保护剂，可防止因环境因素(如日光或风)所引起的伤害作用。粉底霜是不油腻的、涂于皮肤上无光泽的、在皮肤表面能形成一层半封闭性的薄膜。其它美容化妆品均可易于覆盖在其上。现代粉底霜有优良外观和稳定性，不仅含有润肤剂，而且还可能含有防晒剂。

粉底霜和冷霜一样，都是比较古老的传统润肤膏霜，一般也称为雪花膏(Vanishing cream)，其传统配方是以脂肪酸为油相，部分中和的硬脂酸皂为乳化剂。在使用时，当涂于皮肤上时，它会像雪花一般很快地消失，分散形成一层硬脂酸、硬脂酸皂和保湿剂等所组成的薄膜，因而得名为雪花膏。

粉底霜的稠度与硬脂酸皂化的程度、所用碱的类别和硬脂酸的来源(即脂肪酸组成)，以及配方中各种成分有关。一般配方中，硬脂酸所占的质量分数为10％～20％，其中有20％～30％被碱中和(即皂化)。一般选用三压硬脂酸，其组成(以质量分数计)一般为48％～55％棕榈酸、45％～49％硬脂酸和0～5％油酸的混合物，熔点约56℃最为合适。

用于中和硬脂酸的碱类包括氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠和钾、硼砂和三乙醇胺。钠皂较硬、光泽较差；硼砂皂易产生粗粒；钾皂能生成稠度合适、带有光泽、质软的膏质；三乙醇胺皂生成质软、有光泽的膏体，添加质量分数为0.004％～0.02％的硼砂，可防止其变色。如用1：9～10氢氧化钠和氢氧化钾的混合物中和，生成的膏体，质地细腻、有光泽。可根据需要调整钾皂和钠皂的比例。传统粉底霜只含硬脂酸、硬脂酸皂和保湿剂等。现今，为增加产品稳定性和改善膏体质量，常添加司盘和吐温系列。硬脂酸单甘酯、聚乙二醇硬脂酸酯等乳化剂。

市售的粉底霜常制成带有珠光或丝缎般光泽的外观，一般认为这是呈小微片状硬脂酸的结晶反射光线的结果。聚乙二醇硬脂酸酯的存在也会产生珠光。油脂或油含量高时不易形成珠光。

配方3-3-39 粉底霜(质量分数/％)

	1	2	3	4	5
硬脂酸	23.00	20.00	13.20	5.0	—
羊毛脂	2.00	—		—	—
硬脂酸单甘酯(自乳化型)	—	—	2.00	12.0	12.0
十六醇	—	—	—	—	3.0
肉豆蔻酸异丙酯		2.0	—	2.0	
白矿油	—	—	—	—	4.0
甘油	5.00	3.5	7.00	8.0	12.0
丙二醇	—	3.5	—	—	—
氢氧化钾	—	1.0	0.66	—	—
三乙醇胺	1.40	—	0.40	—	—
EDTA－Na_4	0.02	—	0.02	—	—
氢氧化钠	—	0.1	—	—	—
去离子水	68.58	69.9	76.72	73.0	69.0
香精、防腐剂			适量		

六、手用、体用护肤霜和乳液[8~10,19,20]

一般，皮肤护理较重视面部皮肤的护理，对于双手皮肤的保健和护理往往容易被忽略。除面部，双手是最经常暴露于外界的部位，经常与水或洗涤剂接触，如不予保护，很容易显得粗糙，甚至龟裂。为了防止这些缺陷发生，应使用滋润或保护性膏霜和乳液，这类膏霜和乳液称为手或体用护肤霜和乳液。这类产品主要是能保持皮肤水合和舒缓干皮肤的症状，降低水分透过皮肤的速度。其机理是通过形成吸留性保护膜(如各种聚合物、二甲基硅氧烷、羊毛脂、角鲨烷、各类脂肪酸酯等)起着护肤的作用。

现代手和体用的护肤霜是含油量较高的O/W型乳化体系，一般含有质量分数为15%～40%油相、5%～15%润湿剂相。这类产品很容易涂抹，能很快地分散在皮肤上，有很好外观，一般形成不粘的耐水膜，但也不影响手部皮肤正常汗液分泌。市售产品充装在瓶或软管内。由于使用次数较其它化妆品多，涂抹面积又较面霜大，从成本上看，价格也较低廉。

现代手和体用的护肤乳液多数是O/W型乳化体系，一般含有质量分数为10%～15%油相、5%～10%润湿剂和75%～85%水。这类产品容易流动，可泵出，很易分散，涂后不感到粘性。市售产品充装在带泵或不带泵的瓶和软管内。

配方3-3-40　　手用护肤霜(质量分数/%)

	1	2	3
硬脂酸	15.0	10.0	2.8
十六醇	5.0	2.8	1.0
肉豆蔻酸异丙酯	2.4	1.0	3.0
二甲基硅氧烷	0.6	0.2	—
羊毛脂	2.0	1.8	2.5
硬脂酸单甘酯	1.0	5.2	0.6
羊毛醇、白矿油(Amerchol 101)	—	3.2	-
蜂蜡	—	—	1.2
POE-6壬基酚醚	—	—	1.2
吐温-60	1.2	2.8	0.7
甘油	5.0	6.0	—
丙二醇	—	—	6.0
三乙醇胺	1.8	—	0.6
EDTA-Na_2		—	0.1
去离子水	66.0	67.0	80.3
香料、防腐剂		适　量	

配方3-3-41　　手和体用润肤霜(质量分数/%)

组分A	硬脂醇醚-21	2.5		白矿油	5.0
	硬脂醇醚-2	0.75	组分B	去离子水	69.0
	十六醇	3.0		甘油	10.0
	棕榈酸十六醇酯	1.0		汉生胶	0.2
	肉豆蔻酸异丙酯	1.0		硅酸铝镁(Veegum)	0.6
	二甲基硅氧烷(50mm²/s)	2.0	组分C	防腐剂、香精	适量
	油酸辛酯	4.0			

配方3-3-42　　手用软质润肤霜(质量分数/%)

组分A	聚甘油-3-二硬脂酸酯	3.00	组分B	丙二醇	5.00
	白矿油	10.00		去离子水	79.00
	十六-十八醇	3.00	组分C	防腐剂、香精	适量

配方3-3-43　　手用润肤乳液(质量分数/%)

		1	2	3
组分A	十六醇	5.00	—	—
	硬脂酸单甘酯	—	1.0	—
	棕榈酸异丙酯	—	4.0	—
	羊毛脂	1.00	—	1.0
	PEG-400二硬脂酸酯	—	2.0	—
	聚乙二醇单硬脂酸酯	—	—	4.0
	白矿油、羊毛醇	—	—	7.0
	硬脂酸	3.00		—
组分B	甘油	2.00	10.0	—
	对羟基苯甲酸甲酯	0.10	0.1	0.1
	十六醇硫酸酯钠盐	-	5.0	—
	三乙醇胺	0.75	—	—
	丙二醇	—	—	3.0
	去离子水	92.65	77.9	84.9
	香精		适量	

配方3-3-44　　手和体用润肤乳液(质量分数/%)

组分A	硬脂酸	2.5	组分B	去离子水	77.0
	硬脂酸单甘酯	1.0		聚丙烯酸树脂(Carbopol 934,2%分散液)	7.0
	十六醇	1.0			
	凡士林	1.0		甘油	5.0
	白矿油	2.0		三乙醇胺	1.0
	棕榈酸异丙酯	2.0	组分C	防腐剂、香精	适量
	PEG-40硬脂酸酯	0.25			

七、通用型润肤霜

通用型润肤霜(All－purpose cream)与上述各类膏霜的不同点，在于产品的配方不强调其特殊或主要功能。通用型润肤霜可以适用于脸部、手和身体敷用，可以用作润肤霜、清洁霜和粉底霜等。在配方设计方面，必须较大范围的平衡和协调这些方面的功能，但实际上很难全面地满足各种功能的需要。

通用型润肤霜有时称为户外用霜(Sports cream)，它在欧洲的护肤品市场中占较大的份额。在户外活动(如滑雪、登山、划艇等)时使用。一些不很讲究的或收入较低的消费者较常使用这类润肤霜。它也可与其它各类膏霜配合使用。旅行和假日外出携带一种通用型润肤霜较方便。

通用型润肤霜一般为W/O型或含油量高的O/W型乳化体系。该产品略带油性，较粘稠，涂抹分散时略有阻力，此外，小量产品可覆盖较大的面积，耐水洗和擦汗，一般含油量质量分数为30%～70%。近年来，也流行一些含水溶性聚合物轻质的膏体，添加防晒剂，增加其户外使用防紫外线的功能。

配方3-3-45　　W/O型通用润肤霜(质量分数/%)

组分A	硬脂酸	3.00		微晶蜡	2.00
	白矿油	40.00	组分B	硅酸铝镁(5%分散液)	5.00
	羊毛脂	7.00		三乙醇胺	1.78
	凡士林	10.00		去离子水	29.22
	十六醇	2.00	组分C	香精、防腐剂	适量

配方3-3-46　　O/W型轻质通用润肤霜(质量分数/%)

组分A	硬脂酸	4.00	组分B	去离子水	60.00
	白矿油	5.00		甘油	3.00
	硬脂酸单甘酯	1.00		聚丙烯酸树脂(Carbopol 941,2%分散液)	10.00
	甘油单羟基硬脂酸酯	2.00			
	十六－十八醇	3.00		三乙醇胺	1.5
	十六醇辛酸酯	10.00	组分C	香精、防腐剂	适量

八、防护和屏蔽膏霜

防护和屏蔽膏霜(Protective and barrier cream)是用于屏蔽表皮(主要是手部)，以防止各种职业原因可能与皮肤接触有害物质的伤害和刺激(如粉尘、海水、油和溶剂、电磁波、热、污染的空气等)。这类膏霜必须是容易涂抹和分散，在皮肤上留下连续的保护膜，不刺激皮肤，用后容易除去，根据不同需要具有抗不同有害物质的伤害的作用。由于有害物质多样性，因而不可能有一种通用型防护膏霜。从职业劳动保护的角度看，防护和屏蔽膏霜还是很重要的。

配方3-3-47　　防尘屏蔽霜[76](质量分数/%)

酪蛋白(细粉)	3.00	三乙醇胺	1.55
海藻酸钠	2.00	氯甲酚	0.20
甘油	6.00	酚	0.50
硬脂酸	10.00	去离子水	加至100.00

配方3-3-48　　防水屏蔽霜[76](质量分数/%)

硬白蜡	25.00	三乙醇胺	0.70
软白蜡	11.75	硬脂酸	1.80
白矿油	3.50	氯甲酚	0.20
十六-十八醇	5.00	去离子水	加至100.00

配方3-3-49　　防油和溶剂屏蔽霜[76](质量分数/%)

高岭土(经灭菌消毒)	20.0	氯化钠	1.0
天然多孔性硅酸铝(Fuller's earth)	3.0	氯甲酚	0.2
硬皂粉	12.0	酚	0.5
甘油	6.0	去离子水	加至100.00
硬脂酸	2.0		

配方3-3-50　　电磁波屏蔽膏[77](质量分数/%)

云母	11.40	角鲨烷	1.00
二氧化钛	6.00	纯羊毛脂	0.50
含氧化铝尼龙粉	10.00	二戊基赤藓醇-12-羟基硬脂酸酯	1.00
氧化铁	0.54	白矿油	0.50
氢氧化亚铁	1.65	对羟基苯甲酸甲酯	0.15
黑色氧化铁	0.23	香精	0.03
硬脂酸铝	3.00	滑石粉	加至100.00
二甲基硅氧烷	6.00		

配方3-3-51　　抗表面活性剂和化学品刺激护手液[78](质量分数/%)

甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸共聚物	1~3	丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸甲酯-[2-(甲基丙烯酰氧)乙基]-三甲基-氯化铵共聚物	0.05~0.6
乙醇	加至100.00		

配方3-3-52　　双层抗污染护肤剂[79](质量分数/%)

油相	(神经)鞘脂	0.10	磷酸	0.30
	辛基十二醇	10.00	氯化钠	0.90
	二甲基硅氧烷	60.00	丙二醇	5.00
	肉豆蔻酸异丙酯	加至100.00	乙二胺四亚甲基膦酸酯	0.30
水相	乙烯氧化物/丙烯氧化物共聚物	0.50	去离子水	加至100.00
	磷酸二氢钾	0.10		

配方3-3-53　　皮肤防护乳液[80]（质量分数/%）

聚四氟乙烯	0.05	肉豆蔻酸异丙酯	4.00
全氟聚甲基异丙基醚(Fomblin HC25)	4.95	去离子水	加至100.00
聚氧乙烯-聚氧丙烯十六醇醚(Nikkol PBC43)	1.00		

九、不刺激、抗刺激润肤膏霜

不刺激、抗刺激润肤膏霜(Nonirritant 1 anti-irritant moisturizers)是专为敏感皮肤使用的温和的润肤膏霜。近年来，一些国外化妆品公司致力于开发这类产品，并扩大其广告宣传，一些化妆品和药品原料厂家也为开发这类产品提供温和的乳化剂和抗刺激的添加剂。皮肤刺激和致敏作用的原因是很复杂的，而且因个别人而异，没有完全通用万能的方法。解决这个问题的途径主要是使用精炼的低刺激性乳化剂、油脂、天然油、防腐剂和香精，以及添加各种舒缓刺激作用的添加剂。

常用低刺激性的乳化剂包括烷基葡糖苷系列乳化剂[17]、月桂基硫代琥珀酸二钠盐[81]、胆甾醇磷酸酯[82]、聚丙二醇硬脂酰胺二甲基氯化铵磷酸酯[17]、烷基二甲基硅氧烷-聚醚共聚物[83]、二甲基硅氧硅磷酸酯[84]、脂肪醇醚和聚甘油-三硬脂酸或油酸酯等非离子表面活性剂。

有愈合作用抗刺激的添加剂包括尿素、尿酸、尿囊素及其衍生物、α-没药醇[17]、甘草亭酸[17]、凝血酸[85]、芦荟提取物、三色堇和绿咖啡提取物[17]、皮质甾醇[86]等。

配方3-3-54　　温和不刺激皮肤面霜[82]（质量分数/%）

聚氧乙烯氢化蓖麻油	3.00	胆甾醇磷酸酯钾盐	25.00
硬脂酸单甘酯	3.00	硬脂酸	3.00
橄榄油	1.00	肉豆蔻酸	3.00
对羟基苯甲酸甲酯	0.20	去离子水	加至100.00

配方3-3-55　　舒缓皮肤刺激作用制剂[85]（质量分数/%）

凝血酸	2.00	麦芽醇羟基月桂基醚	0.50
丙二醇	1.00	香精	适量
柠檬酸	0.20	去离子水	加至100.00
乙醇(95%)	10.00		

配方3-3-56　　抗刺激润肤霜（质量分数/%）

组分A	硬脂酸单甘酯、PEG-100硬脂酸酯(Dracorin 100SE)	6.00
	十六醇	3.50
	硬脂酸单甘酯(Dracorin GMS)	5.00
	16-18醇辛酸酯，肉豆蔻酸异丙酯(PCL-Liquid)	4.00
	辛酸/癸酸三甘油酯	2.00
	α-没药醇	0.50
	白矿油	8.00
组分B	去离子水	61.40
	二羟基十六醇磷酸钠盐，异丙醇羟基十六醇醚(Dragophos S)	2.50
	丙二醇	5.00
	对羟基苯甲酸甲酯、山梨酸、脱氢醋酸、对羟基苯甲酸丙酯	0.40
	芦荟胶(浓度:10/1)	1.00
	氢氧化钠(10%溶液)	0.30
组分C	香精	适量

配方3-3-57　　抗刺激润肤霜(质量分数/%)

组分A	甘草亭酸脂质体	1.00
组分B	去离子水	76.05
组分C	EDTA－Na_2	0.1
	咪唑烷基脲	0.30
	凯松－CG	0.05
组分D	16－18烷基葡糖苷(Montanol 68)	5.00
	$C_{12\sim15}$烷基苯甲酸酯	4.50
	甜杏仁油	10.00
	二甲基烷氧烷(350mPa·s)	0.50
组分E	聚丙烯酰胺、$C_{13\sim14}$异链烷烃、月桂醇醚－7	2.00
	香精	0.50

十、凝胶型护肤霜

在60年代中期，凝胶型护肤制品(Skin care gel)已开始在市场上出现，现今，已成为十分流行的一种化妆品剂型。凝胶型制品也已扩展到其它类型的化妆品，如发用定型凝胶、凝胶香波、凝胶唇膏和牙膏等。市售凝胶型化妆品常称为“啫喱”或“啫喱水”。

(一) 凝胶型化妆品分类[87]

1. 无水凝胶体系

无水凝胶主要由白矿油或其它油类和非水胶凝剂所组成。产品充装在广口瓶或软管内，如透明润发蜡和药用油膏等。这类产品主要的优点是有很好的光泽，但其缺点是油腻和较粘。现今，已较少使用，主要用于无水型油膏、按摩膏和卫生间用香膏等。

非水胶凝剂包括金属硬脂酸皂(Al，Ca,Li,Mg,Zn)、三聚羟基硬脂酸铝、聚氧乙烯化羊毛脂、硅胶、发烟硅胶、膨润土和聚酰胺树脂等。

一种好的无水凝胶应是在较广的温度范围内保持透明状态，有一定的硬度，从管中挤出时能保持圆筒型，贮存时保持其均匀性，不会凝溢或收缩，从管或瓶内取出时不显纤维质，也不显脆性。

2. 水或水－醇凝胶[88]

这类产品主要是使用水溶性聚合物作为胶凝剂，可用作各类产品的基质。近年来，这类凝胶产品由于具有诱人的外观，较广范围的可调节性，加工工艺较简便，原料来源多样性，使之成为当今最流行的一类凝胶型的化妆品。

3. 透明乳液

透明乳液主要是由油、水和复合乳化剂组成的微乳液体系。与一般乳液比较，透明乳液是利用加溶作用使油相形成很小的油滴分散于水相，呈透明状态。透明乳液是多组分体系，配方技术较为复杂。

4. 透明凝胶型香波

5. 其它凝胶型产品

包括透明唇膏和牙膏、透明皂、透明凝胶型止汗剂和透明凝胶浴用制品等。

(二) 水或水－醇型护肤凝胶

这类护肤凝胶的特点是清澈透明，可调制成各种色调，外观诱人。它可根据产品要求调节其油性和粘度，可添加各种水溶或水－醇溶解的功能添加剂，或混入脂质体微囊，利

用计算机控制灌装机，构成各样花纹和图案，增加产品功能和美化产品外观。近年来，这类护肤凝胶已成为一些高档护肤品选用的剂型。

1. 水或水－醇溶胶凝剂[89-91]

在第一篇第四章《水溶性聚合物》已详细阐述了这类胶凝剂的性质、结构和应用。常用胶凝剂有如下各类：

① 天然水溶性聚合物：海藻胶、瓜尔豆胶、黄蓍胶、琼脂和鹿角菜胶等。

② 改性天然水溶性聚合物：海藻酸酯、角叉(菜)酸酯、环糊精、羟丙基瓜尔胶、瓜尔胶羟丙基氯化铵、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、阳离子羟乙基纤维素等。

③ 合成水溶性聚合物：聚丙烯酸树脂(如Carbopol系列产品)、聚氧乙烯和聚氧丙烯嵌段的共聚物(Polyoxamer 331)和辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/丁基乙醇胺甲基丙烯酸酯共聚物等。

④ 无机胶凝剂：硅酸铝镁(Veegum系列)和硅酸镁钠(Laponite系列)。

水溶性聚合物，特别是天然水溶性聚合物较易被细菌沾污，使用前必须杀菌消毒。较好的杀菌方法是利用钴－60进行辐射灭菌。现今，市售化妆品级水溶性聚合物的微生物纯度已达到小于10个细菌/g，可直接使用。

2. 水或水－醇型护肤凝胶配方的组分和功能

水或水－醇型护肤凝胶配方的组分和功能见表3－3－5。

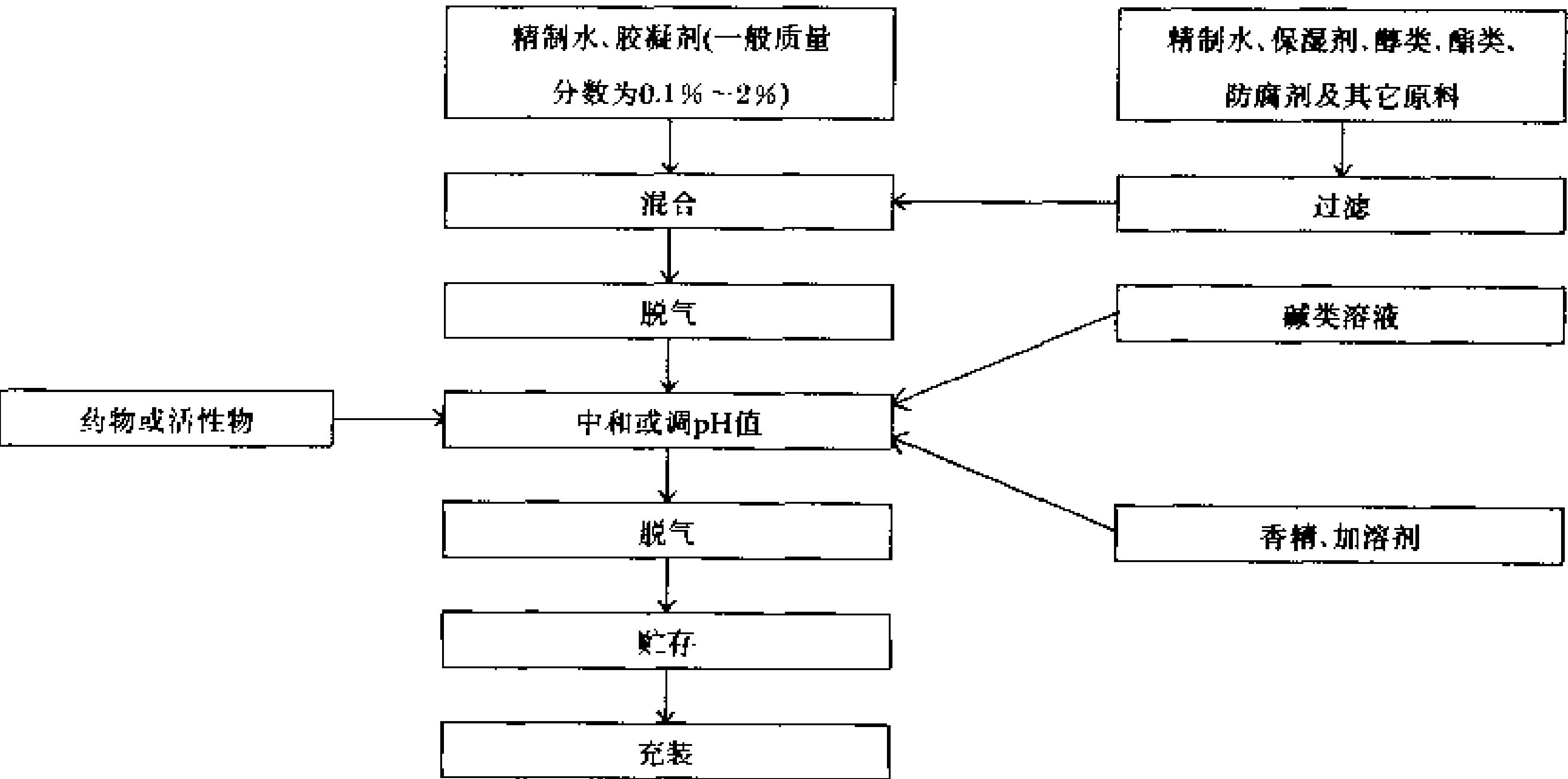
表 3-3-5 水或水-醇型护肤凝胶主要组分和功能

结构成分	主要功能	代表性原料	添加量W/%
精制水	溶解介质，给角质层水分	去离子水	60～90
醇类	清凉感，溶解其它成分，杀菌	乙醇、异丙醇	0～30
保湿剂	角质层的保湿，改善使用感，溶解作用	甘油、丙二醇、1,3－丁二醇、聚乙二醇、山梨醇、糖类、氨基酸、吡咯烷酮羧酸钠	3～10
润肤剂	洁润皮肤、保湿，改善使用感	乙氧基化酯类和精制天然油类	适量
碱类	调节pH值，软化角质层	三乙醇胺、2－氨基－2－甲基－1－丙醇、氢氧化钠	适量
加溶剂	使香精和酯类加溶	HLB值高的表面活性剂，如PEG－40蓖麻油、壬基酚醚－10，油醇醚－20	0.5～2.5
胶凝剂	形成凝胶，保湿，使产品稳定	水溶性聚合物，如聚丙烯酸树脂(Carbopol系列)、羟乙基纤维素	0.3～2
防腐剂	抑制微生物生长	对羟基苯甲酸甲酯和丙酯、咪唑烷基脲、苯氧基乙醇	适量
螯合剂	防止退色，防腐作用增效剂	EDTA－Na_4	微量
紫外线吸收剂	防止光致变色或退色	2－羟基－4－甲氧基二苯酮	微量
着色剂	赋予产品颜色	各种化妆品允许使用水溶性色素	微量
香精	赋香	各种香精	适量
各种功能添加剂	赋予产品特定功能	各种水溶性营养成分、活性物、提取物	适量

表3－3－5中所列的组分之间存在着相互配伍的问题。胶凝剂的离子特性不同，有阴离子型、阳离子和两性型，如果与其它原料配伍不当时，会使产品慢慢地出现混浊，或立即沉淀和凝聚等。

3. 水或水－醇型护肤凝胶配制方法

这类凝胶的配制工艺与一般乳液不同。要配制清澈透明、品质均匀和稳定的凝胶，有一些工艺细节需特别注意。其一般工艺过程如下方框图所示：



配制良好的凝胶制品的关键是必须使胶凝剂在液体介质中充分地分散和溶胀，形成凝胶液。有些胶凝剂树脂是经过表面处理，撒入水中很容易分散。需要中和增稠的胶凝剂，在增稠之前，必须使其在介质中充分分散和溶胀，形成均匀稀凝胶。有些胶凝剂树脂(如Carbopol树脂)放入水中，便会很快地吸水、湿透。像许多其他粉末一样，稍不注意将树脂投入极性溶剂中会结块。块状物的表面与溶剂结合，形成一层保护层，阻止块状物内部迅速润湿。如果发生这样的情况，混合时间将取决于溶剂穿过此保护层向内部干燥粉末缓慢渗透的速度。因此，为了避免过分冗长的混合周期，必须防止结块。在快速搅拌的情况下，将树脂缓慢地直接撒入溶液的旋涡面上，可得最佳的效果。在配制大批料时，在粗目筛内放几粒卵石，通过筛子很快地撒粉。也可利用专门喷射器添加树脂。高速剪切和均质一般能极快地将树脂分散，但使用时应加小心注意，因为它们会破坏聚合物而造成永久性的粘度损失。一旦树脂被充分分散和溶胀，应减慢搅拌速度，排除液面旋涡，以减少空气的夹带。在中和增稠前可进行脱气。在中和过程中，需控制搅拌速度和搅拌桨的位置，尽量避免空气夹带。如果粘度不很高，还可以再进行脱气(静置或抽真空)。

混合树脂最佳方法之一是先在不溶介质内预先混合，然后，将分散体加入到水相中继续分散和溶胀。也可添加质量分数为0.05%的阴离子或非离子润湿剂(如磺基琥珀酸二辛酯钠盐)能加快分散。

升高温度可加快树脂的溶胀，但一般不宜长时间加热。一些树脂需要温热(如50～60℃)，使其充分地溶胀。

4. 配方实例[17,18]

配方3-3-58　　护肤凝胶[92](质量分数/%)

聚丙烯酸树脂(Carbopol 940)	0.60	常春藤提取液	10.00
角豆胶(Genu Gum Rlc200)	0.02	咪唑烷基脲	0.20
苯甲酸甲酯	0.02	三乙醇胺	0.60
海藻提取液	10.00	去离子水	加至100.00

配方3-3-59　　含液晶润肤凝胶[93](质量分数/%)

聚丙烯酸树脂(Carbopol 940)	0.70	氢氧化钾	0.15
乙醇	4.00	胆甾烷醇油酸酯	1.45
聚氧乙烯氢化蓖麻油	0.50	胆甾烷醇丁酸酯	0.90
生育酚	0.01	胆甾醇壬酸酯	1.10
香精	0.02	胆甾醇丁酸酯	0.50
对羟基苯甲酸甲酯	0.20	糖基(神经)鞘磷脂类	1.00
1,3-丁二醇	5.00	去离子水	加至100.00

配方3-3-60　　衰老皮肤用护肤凝胶[94](质量分数/%)

5-辛酰基水杨酸酯	3.00	羟丙基纤维素(Klucel H)	1.50
丙二醇	45.00	去离子水	加至100.00

配方3-3-61　　护肤凝胶[95](质量分数/%)

d-泛醇	2.00	氢氧化钠	0.25
甘油	3.00	对羟基苯甲酸甲酯	0.10
聚甘油丙烯酸酯(Lubragel Oil)	0.50	咪唑烷基脲	0.20
聚甘油丙烯酸酯(Lubragel DV)	5.00	己二醇	0.20
PEG-6辛酸/癸酸三甘油酯	2.00	丁二醇	2.00
PEG-70夜樱草油	1.00	香精	0.001
聚丙烯酸树脂(Carbopol 981)	0.50	去离子水	加至100.00
液态壳多糖	0.006		

(三) 透明乳液

透明乳液具有十分诱人的外观，如果配方正确，则具有很好的稳定性，一般认为它比传统的乳液更易被皮肤吸收，颇受消费者欢迎。

理想的凝胶型乳液应在较宽的温度范围内(约6～43℃)保持稳定，凝胶的凝结温度约为43～55℃，具有一定粘弹性，并且具有一般护肤乳液的通性(如易于分散、不油腻和不发粘等)。

1. 透明乳液配方的主要组分和功能。

透明乳液配方的重要组分和功能见表3-3-6。

表 3-3-6　　透明乳液配方的主要组分和功能

结构成分	主要功能	代表性原料	添加量w/%
精制水	溶解介质，给角质层水分	去离子水	5～70
	滋润皮肤，保湿，改善使用感	白矿油、精制天然油、棕榈酸异丙酯、肉豆蔻酸异丙酯、辛酸/癸酸三甘油酯、油酸癸酯、亚油酸异丙酯、异十六醇、己二酸二异丙酯、马来化豆油、异硬脂基新戊酸酯等	5～25

续表

结构成分	主要功能	代表性原料	添加量w/%
乳化剂	乳化，生成微乳液	油醇醚-2～20、月桂醇醚-4～23、椰油醇醚-2～20、十六醇醚-2～20、硬脂醇醚-2～30，脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸单酯或双酯，聚氧乙烯醚羊毛脂衍生物，烷基醇酰胺(共乳化剂)	10～25
偶合剂	使乳液透明，稳定乳液	羊毛醇、聚甘油酯类、2-乙基-1,3-己二醇、聚乙二醇-600或1500、丙二醇、1,3-丁二醇	2.5～6
防腐剂	抑菌，使产品对微生物稳定	对羟基苯甲酸甲酯和丙酯、咪唑烷基脲	适量
香精	赋香	各种化妆品香精	适量
营养剂	皮肤赋活	维生素E、氨基酸衍生物等	适量

2. 透明乳液配制方法

为了配制优质凝胶型透明乳液，建议使用如下的方法：

① 水相和油相的混合温度一般为71～82℃。

② 一般是将水相加于油相，有时也可根据需要将油相加于水相。

③ 加料速度尽可能地慢一点。

④ 冷却速度的快或慢取决于不同产品的要求。

⑤ 搅拌速度应控制，既能充分混合，又不会混入空气，特别是当凝胶形成以后，可减慢搅拌速度。在可能的条件下，进行真空脱气。

⑥ 最终温度为停止搅拌的温度，这取决于不同配方的要求。有些情况，希望热充装，例如在胶凝前灌装。

3. 配方实例[87]

配方3-3-62　　皮肤再生凝胶[96](质量分数/%)

维生素A	0.05	肉豆蔻酸异丙酯	15.00
聚氧乙烯/聚氧丙烯嵌段共聚物 (Polyoxamer 331)	10.00	油酸癸酯	20.00
		植物油	15.00
二氧化硅(胶)	8.00	辛基十二醇	加至100.00

配方3-3-63　　油凝胶基质[97](质量分数/%)

PEG氢化蓖麻油	14.5	角鲨烷	65.00
PEG氢化蓖麻油油酸酯	2.50	去离子水	6.00
甘油	12.00		

配方3-3-64　　O/W凝胶[98](质量分数/%)

组分A	聚甘油聚氧丁烯硬脂醇醚	6.00	二甲基硅氧烷	30.00
	去离子水	6.00	白矿油	48.00
	对羟基苯甲酸酯	0.10	香精	适量
组分B	橄榄油	10.00		

配方3-3-65　　凝胶型化妆品基质[99](质量分数/%)

氢化磷脂	6.00	*dl*-α-维生素E醋酸酯	0.10
1,3-丁二醇	10.00	PEG-月桂醇醚(HLB 9.5)	1.00
甘油	10.00	胶原水解产物	0.10
二甲基硅氧烷	0.50	防腐剂、香精、着色剂	适量
角鲨烷	2.00	去离子水	加至100.00

十一、抗衰老膏霜和乳液

近年来，随着对皮肤结构、功能和新陈代谢过程的深入了解，从分子生物学的水平对人类衰老机理进行探讨，提出了一些衰老的理论[100]。在皮肤学家和化妆品学家的共同努力下，使美容医学在世界各国成为发展最快的医学分支之一。在化妆品文献和护肤品市场，也分出一类新的产品——抗衰老护肤制品。这类产品都声明具有使皮肤能抗衰老，抗皱，促进代谢和免疫作用，促进胶原合成和皮肤再生等功能。

显然，抗衰老(Antiaging)是一个不十分确切的名词，因为衰老是不以人类意志为转移的生物学法则，逆转或停止衰老的进程是不可能实现的幻想。但是，减缓衰老的速度，使衰老缓慢地进行，让人类活到大自然所赋予的最高寿命，则是可能达到的。因此，可以说抗衰老实际上是推迟衰老或延缓衰老。

皮肤老化包括两方面，即内在或本征老化(Intrinsic aging或Chronological aging)和光致老化(Photoaging)，内在老化可看作是由于内在的遗传因素引起皮肤组织学和生理学方面的变化；光致老化是由于日照时紫外线引起的皮肤老化。两个方面的因素往往同时发生作用，引起皮肤老化。从组织学的角度看，内在老化包括表皮萎缩、真皮与表皮界面的扁平化和真皮萎缩。不适度的日晒是造成皮肤角化症、雀斑、皱纹和弹性组织变性的原因。

皮肤老化过程是复杂的，在这个过程中退化的改变超过再生的改变。在外表特征上，表现为皮肤易干或裂及粗糙，面部皱纹增加和皱折加重，面部肌肉下垂松弛，常有小量瘤(良性)出现等。从皮肤组织学层次看，皮肤老化主要发生在真皮组织的变化。现已证实，随着年龄的增长、真皮组织内胶原的合成减少，在胶原酶的作用下胶原会发生蛋白水解。青年人的真皮乳头层的弹性纤维束是不规则的排列；而老年人的则是排列成层；表皮和真皮之间的连结层变得扁平，不像青年人那样呈犬牙交错、山谷型的结构，网格像有钉柱铆合在一起。由于氧化作用，使蛋白质链中赖氨酸残基发生交联作用，造成弹性蛋白和胶原的交联，增加纤维的劲度，减少其水溶性，像筛网状弹性纤维的三度空间的网格的网孔会收紧，空隙变小，这样影响真皮对表皮的支撑作用，皮肤的弹性和丰满程度。

从分子生物学的层次考虑，实验已证实。随着年龄增长，皮肤中胞间质葡胺聚糖(GAG)，特别是透明质酸和硫酸皮肤素的含量下降，60岁以下的人更为突出。此外，谷胱甘肽过氧化物酶的活性也会下降。这些对利用模似和仿生方法(biomimetic approach)发展抗衰老护肤品有着推动的作用。

市售多数“抗衰老”的护肤品多数为一般营养膏霜和乳液，主要是保湿或滋润皮肤。真正的抗衰老作用是使再生和退化的平衡恢复到正常状态，即增加胶原和弹性蛋白的合成。大量证据显示，有四类物质对延缓皮肤衰老有作用，其中包括鳄梨油和豆油的非皂化物、维生素A的衍生物、α－羟基羧酸和芦荟提取物等。

近年来，大量文献和专利报道了抗衰老、抗皱、促进皮肤再生的护肤制品。表3－3－7列出有关的参考文献介绍的一些抗衰老和抗皱膏霜及乳液、添加剂。

表 3-3-7　　一些抗衰老和抗皱膏霜和乳液及主要添加剂

产品名称	主要活性成分	功能	参考文献
抗衰老护肤液	未中和羟基乙酸(7%)	处理干、裂皮肤，延缓皮肤衰老	〔101〕
促弹性纤维生长膏霜	未中和羟基乙酸，角鲨烷	促弹性纤维生长，防皱，愈合，消炎	〔102〕
皮肤修复乳液	2-羟基辛酸、2-羟基丙酸、维生素A丙酸酯、壬二酸	促进受紫外光损伤皮肤的修复，减少UV对皮肤的伤害	〔103〕
抗皱乳液	水杨酸	抗皱，抗萎缩	〔104〕
光损伤皮肤润肤乳液	2-羟基辛酸、2-羟基丙酸、水分散TiO_2(15~25nm)	防UV对皮肤的损伤，处理受光损伤和过度的色素沉积，延缓皮肤衰老	〔105〕
胶原新陈代谢加速液	乳酸、硫酸钠	增加溶胶原酶的生成，处理瘢痕瘤	〔106〕
老化皮肤调理膏霜	壬二酸、苯甲酸、水杨酸、维生素C酸、橄榄油	处理老化皮肤，使皮肤再生和改善粗糙程度	〔107〕
抗衰老护肤乳液	γ-羟基丁酸钠、橄榄油	加速角蛋白代谢	〔108〕
抗皱护肤液	维生素C酸、水杨酸、金缕梅精馏物	阻止皱纹形成，处理老化皮肤	〔109〕
老化皮肤处理膏霜	壬二酸、苯甲酸、水杨酸、维生素A酸	皮肤再生和调理	〔110〕
W/O抗氧剂膏霜	维生素F、维生素C棕榈酸酯、谷胱甘肽、N 乙酰半胱氨酸	抑制自由基和活性氧	〔111〕
含DNA抗皱霜	DNA钠盐、透明质酸钠、角鲨烷	抗皱，防止皮肤粗糙，增加皮肤弹性	〔112〕
抗皱凝胶	透明质酸钠，胎盘提取物，TiO_2胶体	抗皱，皮肤增白	〔113〕
加强皮肤再生乳液	透明质酸钠，γ-氨基丁酸，橄榄油	抑制角化作用，加快皮肤再生速度	〔114〕
抗衰老膏霜	Δ-亚油酸、VE-亚油酸酯	抗皱	〔115〕
抗皱乳液	乙胺碘呋喃	抗皱	〔116〕
抗皱乳液	由人或牛乳提取β-酪蛋白	抗皱，改善粗糙皮肤	〔117〕
抗衰老乳液	γ-氨基-β-羟基丁酸及其盐、脱蛋白血清、酵母、多糖、神经酰胺、胶原、弹性蛋白	加速皮肤新陈代谢	〔118〕
抗衰老乳液	成纤维生长因子(6-FGF)、乙酰肝素硫酸盐	活化表皮细胞	〔119〕
修复光损伤护肤油	维生素A、巯氨基酚	修复光损伤皮肤	〔120〕
自由基抑制乳液	Cu-ZnSOD，膦酸衍生物	抑制自由基，抗衰老，抗UV	〔121〕
抗皱乳液	N-乙酰-l-半胱氨酸，dl-生育酚	调节皮肤皱纹和萎缩	〔122〕
抗衰老乳液	硫醚、二硫醚(Arlagard E)	延缓皮肤老化，使过氧化物失活	〔123〕
免疫调节乳液	N-乙酰-l-半胱氨酸	免疫系统调节	〔124〕
加速皮肤再生乳液	磷酸烯醇丙酮酸、橄榄油	加快皮肤再生	〔125〕
加速皮肤再生膏霜	核糖基尿酸、胆甾醇	加快皮肤再生	〔126〕
皮肤处理乳液	多糖改性蛋白酶、透明质酸	降低皮肤敏感作用，调理皮肤	〔127〕
皮肤细胞活化乳液	培养人参提取液、胆甾醇硫酸酯钠盐、l-苏氨酸	防皱，增白	〔128〕
皮肤代谢加强液	凝血酸、尿素	加快皮肤代谢	〔129〕
脂质过氧化物抑制液	谷光甘肽，d-生育酚	抑制脂质过氧化物	〔130〕
快速生效消皱液	红霉素、梨核提取物，杏仁提取物，西红柿汁	消皱	〔131〕

续表

产品名称	主要活性成分	功能	参考文献
抗衰老膏霜	植物甾醇、脾脏提取液、脂溶性胡萝卜提取物、月见草油、磷酰化ATP核苷、透明质酸、cAMP	清除自由基，抑制磷酸二酯酶和CAMP降解	[132]
皮肤生成加速膏霜	5-甲氧基-6,7-亚甲基二氧异黄酮-4-o-β-葡糖苷	加速皮肤细胞生长	[133]
抗皱悬浮液	氧化铝、椰油酰基羟乙磺酸	改善皮肤坚实度和色调	[134]
抑制自由基膏霜	乳铁菲绕啉、尿酸、2-硫代黄嘌呤	抑制自由基，抗衰老	[135]
抗氧化剂抗衰老膏霜	α-生育酚、谷胱甘肽、愈创奥	抗氧化，抗衰老	[136]
抗皱霜	牛胸腺提取液、棕榈酰肉碱	改进皮肤对活性物的吸收，抗皱	[137]
皱纹处理凝胶	$C_{20}H_{41}$-(精氨酸-丝氨酸-精氨酸-赖氨酸)-$C_{18}H_{30}$	调节皮肤皱纹	[138]
促进皮肤再生乳液	胆甾醇、酿酒酵母提取蛋白质	促进皮肤再生	[139]
抗衰老膏霜	曲酸、时萝子提取物	抗衰老	[140]
减少皱纹乳液	蛋清蛋白或牛血清蛋白	抗皱	[141]

配方3-3-66　抗衰老护肤液[101]

羟基乙酸(晶体)	7.00g	丙二醇	15.00g
去离子水	50.00g	乙醇	加至100.00mL

配方3-3-67　促弹性纤维生长膏霜[102](质量分数/%)

蜂蜡	6.00	吐温-20	2.00
十六醇	5.00	丙二醇	5.00
氢化羊毛脂	8.00	羟基乙酸	5.00
角鲨烷	37.50	羟基苯甲酸甲酯	0.10
三甘油酯	4.00	香精	0.20
硬脂酸单甘酯	2.00	去离子水	加至100.00

配方3-3-68　抗皱乳液[104](质量分数/%)

水杨酸	2.00	乙醇(95%)	40.00
聚丙烯酰胺、C_{13-14}异烷烃、月桂醇醚-7	4.00	去离子水	加至100.00

配方3-3-69　胶原新陈代谢加速液[106](质量分数/%)

硫酸钠	0.50	甘油	2.00
乙酸	10.00	防腐剂、香精	q.s.
乳酸	0.30	去离子水	加至100.00
草酸钠	0.10		

配方3-3-70　老化皮肤处理膏霜[110](质量分数/%)

壬二酸	20.00	水杨酸	2.00
苯甲酸	0.10	维生素C酸	1.00

续表

硬脂酸单甘酯	2.00	肉豆蔻酸异丙酯	1.00
十六醇	3.00	香精，防腐剂	2.00
吐温－80	5.00	去离子水	加至100.00
月桂醇硫酸酯钠盐	10.00		

配方3－3－71　　含DNA抗皱霜[112](质量分数/%)

角鲨烷	10.00	胶体水合硅酸盐(Smecton SA)	0.50
辛基十二醇肉豆蔻酸酯	10.00	甘油	10.00
聚氧乙烯氢化蓖麻油	2.00	透明质酸钠	0.50
鲸蜡	5.00	DNA钠盐	0.30
蜂蜡	5.00	去离子水	加至100.00
二甲基硅氧烷	0.50		

配方3－3－72　　抗皱凝胶[113](质量分数/%)

TiO_2胶体(10%固体)	2.00	乙醇	12.00
胎盘提取物	0.50	对羟基苯甲酸甲酯	0.10
甘油	8.00	去离子水	77.39
透明质酸钠	0.01		

配方3－3－73　　抗皱乳液[116](质量分数/%)

丁二醇	2.00	十六醇	1.50
对羟基苯甲酸甲酯	0.20	十八醇	1.50
二硬脂基二甲基氯化铵	2.00	对羟基苯甲酸丙酯	0.15
甲氧基肉桂酸辛酯	7.50	去离子水	加至100.00
乙酸磺呋喃	0.10		

近年来，抗衰老产品在市场上很流行，引起了对这类产品安全性和类属的关注，即这类产品是化妆品还是药品。各国的法规也有差别。在美国和其它很多国家，已明确把含维生素A的产品列为药品。含有药物的化妆品也列为药品，一些虽不含药物，但会改变人体的结构和功能的产品也列为药品。对于抗衰老产品［如含α－羟基酸(AHA)］的化妆品是否列为药品还在讨论研究过程中，一般依据产品的功能说明决定其归属。

参考文献

〔1〕 A Strategy for Skin Care, SPC, 66(6), 25～26(1995)

〔2〕 Wilkinson, J.B. et al, Harry's Cosmeticology, 7th Edition, George Godwin, London, 1983, pp53～73; pp83～91

〔3〕 精细化学品辞典编辑委员会编，《精细化学品辞典》，851～854页，北京，化学工业出版社，1989年。

〔4〕 裘炳毅，《生物技术制剂及其在化妆品的应用》，见《日用化学工业》，1995(5)，34～38;1995(6),

39～46。
〔5〕 Schueller, R.et al, Conditioning Agents for Hair and Skin, Cosmetics & Toiletries, Vol.110, No.8, 43～47(1995)
〔6〕 Michael and Irene Ash, What every chemical technologist wants to know about…, Vol. 1 Emulisfiers and Wetting Agents, Chemical Publishing Co., Inc., New York, N.Y., 1988
〔7〕 Fox, C, Skin Care: An Overview and Update on the state of the Art and Science, Cosmetics & Toiletres, Vol.99, No.3, 41～54(1984)
〔8〕 deNavarre, M.G., Emollient Cream, in the chemistry and Manufacture of Cosmetics, Vol.3, 2nd Ed., Continental Press, 1975, pp. 265～303 pp.305～322
〔9〕 Balsam, M.S. et al, Cosmetic Science and Technology Vol.1, John Wiley & Son, Inc., U. S.A., 1972, pp 27～114; pp179～222
〔10〕 Wilkinson, J.B. et al., Harry's Cosmeticology, 7th Edition, George Godwin, London, 1983 pp61～73
〔11〕 EP 283, 156(1988)
〔12〕 JP 01 63, 031(1989)
〔13〕 Williams, D.F et al, Chemistry and Technology of the Cosmetics and Toiletries Industry, Blackie Academic & Professional, London 1992, pp. 118～125
〔14〕 Castaneda, J.Y. et al, Polymeric Emulsifierbased Conditioning Skin Lotion, Cosmeties & Toiletries, Vol.106, No12, 41～45(1991)
〔15〕 JP06, 183, 947(1994)
〔16〕 JP01 22, 889(1989)
〔17〕 Skin Care Formulary, Cosmetics & Toiletries, Vol.108, No.12, 109～126(1993)
〔18〕 Skin Treatment Formulary, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.7, 93～100(1992)
〔19〕 Cream and Lotion Formulary, Cosmetics & Toiletries Vol.106, No.12, 97～112(1991)
〔20〕 Skin Care Formulary, Cosmetics & Toiletries, Vol.104, No.3, 83～101(1989)
〔21〕 Fox, C., Skin Care: An Overview and Update on the state of the Art and Science, Cosmetics & Toiletries, Vol.99, No.3, 41～54(1984)
〔22〕 Fox, C., Skin Care: Literature and Patent Review, Vol.102, No.4, 45～70(1987); Vol.104, No.3, 83～101(1989); Vol.106, No.12, 77～96(1991)
〔23〕 Fox, C., Advances in Cosmetic Science and Technology Ⅱ. Topical Bioactive Materials, Cosmetics & Toilctrics, Vol.109, No.9, 83～114(1994)
〔24〕 Fox, C., Advances in Cosmetic Science and Technology Ⅳ. Skin Care and Treation, Cosmetics & Toiletries, Vol.110, No.5, 63～93(1995)
〔25〕 JP62 00,410(1987)
〔26〕 JP04,235,111(1992)
〔27〕 WO92 06,667(1992)
〔28〕 FR 2,614,787(1988)
〔29〕 ER 533,408(1994)
〔30〕 JP 06,179,612(1994)
〔31〕 JP 05,163,132(1993)
〔32〕 DE 4,121,945(1993)
〔33〕 DE 4,100,490(1992)
〔34〕 JP 62,263,125(1987)
〔35〕 JP 04,352,714(1992)

〔 36 〕 JP 04,282,303(1992)
〔 37 〕 JP 05,192,560(1993)
〔 38 〕 EP 226,337(1987)
〔 39 〕 EP 373, 661(1991)
〔 40 〕 JP 06,179,613(1994)
〔 41 〕 EP 612,513 (1994)
〔 42 〕 JP 62,225,240(1987)
〔 43 〕 JP 01 52,708(1989)
〔 44 〕 JP 03,120,206(1991)
〔 45 〕 Mayer P. et al, The Effects of Vitamin E on the Skin, Cosmetics & Toiletries, Vol.108, No.2 99～109(1993)
〔 46 〕 Idson, B., Vitamins and the Skin, Cosmetics & Toiletries, Vol.108, No.12, 79～96(1993)
〔 47 〕 JP 01 31,707(1989)
〔 48 〕 JP 02,311,407(1990)
〔 49 〕 JP 03 34,907(1991)
〔 50 〕 DE 4,242,876(1994)
〔 51 〕 US 4,837,019(1989)
〔 52 〕 JP 01 40,411(1989)
〔 53 〕 JP 63 83,611(1988)
〔 54 〕 Desramé, M., Laury/PCA, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.8, 47～50(1992)
〔 55 〕 JP 61,268,350(1986); JP 05,178,735(1993); US 5,267 331(1993)
〔 56 〕 JP 62,292,710(1987)
〔 57 〕 JP 06,122,621(1994); JP 04,290,808(1992)
〔 58 〕 JP 61,271,208(1986)
〔 59 〕 JP 62,209,009(1987)
〔 60 〕 JP 02,270,807(1990)
〔 61 〕 Paton, D. et al, Oats: Chemistry, Technology and Potential Uses in the Cosmetic Industry, Cosmetics & Toietries, Vol.110, No.3, 63～70(1995)
〔 62 〕 Mansell, P.W.A., Polysaccharides in Skin Care, Cosmetic & Toiletries, Vol.109, No.9, 67～72(1994)
〔 63 〕 Peterson, P.D., Ceramides, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.2, 45～49(1992)
〔 64 〕 Yahagi, K. et al, Fragrance Journal, 23(2), 94ff(1995) (Japanese)
〔 65 〕 JP 61,271,205(1986)
〔 66 〕 JP 04,178,315(1992)
〔 67 〕 DE 4,326,958(1994)
〔 68 〕 EP 495,624(1992)
〔 69 〕 JP 01 22,812(1989)
〔 70 〕 JP 02,300,107(1990)
〔 71 〕 FR 2,609,397(1988)
〔 72 〕 JP 61,289,103(1986)
〔 73 〕 FR 2,633,515(1990)
〔 74 〕 Noll, R., Southwest Desert Botanicals, Cosmetics & Toiletries, Vol,109, No,6, 35～37(1994)
〔 75 〕 JP 04,305,512(1992)

〔76〕 Waller, T., Aloe Vera In Personal Care Products, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.8, 53～54(1992)
〔77〕 JP 05,139,945(1993)
〔78〕 JP 05 32,535(1993)
〔79〕 WO 92 17,160(1992)
〔80〕 JP 05,331,019(1993)
〔81〕 JP 63,154,605(1988)
〔82〕 JP 61,286,308(1986)
〔83〕 Dahms, G.H. et al, New Formulation Possibilites Offered by Silicon Copolyols, Cosmetics & Toiletries, Vol.110, No.3, 91～100(1995)
〔84〕 Imperante, J. et al, Silicone Phosphate Esters: Chemistry and Applications, Cosmetics & Toiletries, Vol.108, No.4, 79～82(1993)
〔85〕 JP 04,154,710(1992)
〔86〕 US 4,797,402(1989)
〔87〕 Kaufman, T.G., Clear Gel Cosmetics, in the Chemistry and Manufacture of Cosmetics, Vol.4, 2nd Ed., deNavarre, M.G. eds, Continental Press, 1975, pp. 1343～1368
〔88〕 deNavarre, M.G., Jell (Gel) Cosmetics, in the Chemistry and Manufacture of Cosmetics, Vol.3, 2nd Ed., Continental Press, 1975, pp.555～575
〔89〕 Schmolka, I.R., Gel Cosmetics, Cosmetics & Toiletries, Vol.99, No.11, 69～76(1984)
〔90〕 Fox, C., Gels and Sticks: Review and Update, Vol.99, No.11, 19～54(1984)
〔91〕 Fox, C., Gels and Sticks: A Patent and Literature Update, Vol.102, No.10, 33～63(1987)
〔92〕 WO 92 10,989(1992)
〔93〕 JP 02,191,208(1991)
〔94〕 EP 378,936(1990)
〔95〕 WO 93 24,101(1993)
〔96〕 EP 303,915(1989)
〔97〕 JP 02,304,013(1990)
〔98〕 JP 63 72,335(1988)
〔99〕 JP 01,261,317(1989)
〔100〕 Rieger, M. Intrinsic Aging, Cosmetics & Toiletries, Vol.101, No.7, 94～101(1995)
〔101〕 WO 94 03,149(1994); EP 508,324(1994)
〔102〕 JP 05,112,422(1993)
〔103〕 JP 05 51,314(1993)
〔104〕 WO 93 10.755(1993); WO 93 10,756(1995)
〔105〕 EP 514,067(1994)
〔106〕 JP 05,246,838(1993)
〔107〕 DE 3,811,081(1989)
〔108〕 JP 04 26,606(1992)
〔109〕 WO 93 10,756(1993)
〔110〕 US 447,073(1989)
〔111〕 FR 2,610,626(1988)
〔112〕 JP 06,100,437(1994)
〔113〕 JP 63,310,810(1988)
〔114〕 JP 63,150,209(1988)

〔 115 〕 EP 579,079(1993); WO 92 09,298(1992); WO 94 03,149(1994)
〔 116 〕 US 5,118,707(1992)
〔 117 〕 JP 06,166,615(1994)
〔 118 〕 JP 06,256,154(1994); JP 06,256,155(1994); JP 06,256,157(1994); JP 06,256,158(1994); JP 06, 256,159(1994)
〔 119 〕 JP 04,187,613(1992); WO 94 04,184(1994)
〔 120 〕 WO 94 09,756(1994)
〔 121 〕 WO 92 19,224(1992)
〔 122 〕 WO 93 04,669(1993)
〔 123 〕 WO 94 03,149(1994)
〔 124 〕 WO 94 04,129(1994)
〔 125 〕 JP 01,143,810(1989)
〔 126 〕 JP 01,275,511(1989)
〔 127 〕 JP 02,270,807(1990)
〔 128 〕 FR 2,692,781(1993)
〔 129 〕 JP 04,305,509(1992)
〔 130 〕 JP 05,117,126(1993)
〔 131 〕 CN 1,070,105(1993)
〔 132 〕 FR 2,606,279(1988)
〔 133 〕 JP 01 96,106(1989)
〔 134 〕 US 4,957,747(1990)
〔 135 〕 FR 2,641,696(1989)
〔 136 〕 JP 01,256,585(1989)
〔 137 〕 FR 2,654,619(1991)
〔 138 〕 EP 505,108(1992)
〔 139 〕 EP 297,457(1989)
〔 140 〕 JP 06 48,934(1994)
〔 141 〕 EP 244,859 (1987); JP 63,139,105(1989)

第四章　浴 用 制 品

古埃及的历史记载，克雷欧帕拉(Cleaopatra)王后外出旅行时总带着一群牛，其目的是用酸牛奶来洗澡以保持皮肤柔软光滑。按现在的说法，就是用其中的乳酸来软化皮肤的角质层。随着历史的发展，浴用制品也在不断地发展。世界各国由于气候条件、民族传统、宗教信仰和生活水平的差别，沐浴方式也有所不同，这就导致了对浴用制品要求和品种也有较大的差异。在欧洲，浴用制品在个人护理品的销售额中占较大的份额；而在亚洲，占的比例却较小。

近年来，浴用制品市场在产品类别和销售额分配方面都起着很大的变化。原先在市场上占主要地位的浴盐、浴晶和浴片等已被泡沫浴所取代。在国外，泡沫浴剂仍是占浴用制品市场最大的份额，但浴用凝胶和乳液增长也很快。二合一润肤淋浴用乳液和含磨料液体浴剂也开始市售。Pool等[1,2]认为下一代浴剂应是多功能的，它是将清洁皮肤和护理皮肤相结合的产品，除面部和手以外，身体的其它部位的皮肤护理也是很重要的。

第一节　浴用制品概述[3~6]

浴用制品(除香皂外)属护肤化妆品，也有些文献列为个人卫生用品(Personal hygiene products)，浴用制品主要的使用目的及功效如下：

(1) 清洁皮肤

祛除身体的污垢和气味使用浴盐时，碱性盐类具有使角层软化作用，可溶解并除去皮肤表面的落屑，使皮肤光滑；使用泡沫浴时，由于表面活性剂的洗净作用，可适度地洗落皮脂和污垢；使用含有磨料的浴剂时，通过适度摩擦可除去皮肤表面粗糙的角质层，使皮肤光滑、洁白。

(2) 保湿和护肤作用

现代浴剂添加小量润肤剂和其它活性物质，浴用时，能温暖身体，促进血液循环和末梢血管的血流，提高新陈代谢；促进发汗，以排泄体内废弃物；浴后皮肤表面附有润肤剂膜层，起着保湿和护肤的作用。

(3) 使硬水软化

在盆浴时，浴剂中的碱类可使硬水软化。

(4) 对皮肤疾患的治疗作用

在盆浴时，浴剂中含有一些有疗效的成分，例如含有硫磺、硫化物或硼砂等。它们具有抑菌、软化角质的作用，因而对慢性湿疹、脂溢性湿疹等有疗效。碳酸氢钠具有使角质软化的作用，对角化异常症、干癣等有效。仿照温泉和海水成分配制成浴盐对慢性皮肤病有一定的疗效。

(5) 心理作用

使用浴水具有悦目诱人的颜色和幽雅清新的香气，浴者感到心情舒畅和轻松。近年来，芳香疗法(Aromatherapy)也开始用于浴用制品，不同香精会引起生理学不同的感觉，例如放松、激动、高兴、安宁等。这类制品也开始以香精或浴油形式出售。

(6) 防止污垢沾附作用

使用浴剂可防止污垢在浴盆四周形成环状的污垢漂浮物附在浴盆壁上。

浴用制品的品种在不断地发展，浴皂是最古老传统的浴用制品，至今仍是较主要的浴用制品。现今市售的浴用制品包括如下各种：

① 浴盐、浴晶和浴片。

② 浴油，包括漂浮浴油、乳化浴油、泡沫浴油、分散浴油、可溶浴油、硅油基浴油、气雾剂型浴油和专用浴油。

③ 泡沫浴，包括泡沫浴粉、浴珠、乳液和凝胶。

④ 淋浴凝胶。

⑤ 浴后皮肤护理制品，包括浴后润肤乳液和凝胶、爽身粉。

⑥ 其他浴用制品，包括药浴、特殊泥浆浴等专门的浴剂。

第二节　浴用制品各论

一、浴　　盐

浴盐(Bath Salts)也称浴晶(Bath Crystals或cubes)，也有压制成片状的浴片(Bath tablets)。通常，浴盐具有诱人的色泽、清新或松弛的香气。浴盐主要由水溶性无机盐、香精和着色剂所组成，其使用目的是赋予香气和色泽，在大多数情况下兼有软化水的功能，有时也添加一些油性的润肤剂。香精气味无疑是浴盐最重要的性质，它的气味应是清新和令人感到放松感觉，气味的强度足以充满整个浴室。

晶粒大小、颜色和美观也是很重要的，此外，晶体必须是可自由流动，不结块，易分散在浴水中并很快溶解的。另外，弱碱性，对皮肤温和也是很重要的。无论是软化水或不软化水的浴盐，都不应使香皂和其他浴剂消泡，也不应在浴盆四周形成污垢环。

(一) 浴盐的组分

1. 盐类

浴盐一般以碳酸氢钠、碳酸氢三钠、硼砂和磷酸盐为基质。

(1) 碳酸氢三钠($Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$)

一种复盐，是目前最流行的一种浴盐组分。碳酸氢三钠是很稳定的盐，它可呈大小均匀、长针状透明结晶，不会结块，可自由流动。它易完全溶于水，易着色和加香，它是优良的水软化剂，对皮肤作用温和。在质量分数为1%时，pH值为9.8。

其他碳酸盐，如$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$易潮解，35℃时，熔于其结晶水中；$Na_2CO_3 \cdot H_2O$稳定性较好，但溶解速度慢。以上两者已被碳酸氢三钠所代替。

(2) 磷酸盐

最常使用的磷酸盐是六偏磷酸钠。在浴盐中，磷酸盐可改善其软化水的性质。其他磷

酸盐还有焦磷酸钠和三聚磷酸钠。磷酸三钠是一种很好的水软化剂，但由于碱性太强，在没有缓冲剂时不能使用。然而，可与碳酸氢三钠或硼砂复配使用，两者对磷酸三钠的缓冲作用很有效。

(3) 硼砂($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)

硼砂的碱性较碳酸盐小，并具有温和的洗涤作用，但软化水的作用不如碳酸盐，并且溶解慢。一般与碳酸盐和磷酸盐复配使用。

(4) 氯化钠

氯化钠很稳定，一般用于加香型浴盐，它十分稳定，大结晶，易加色和加香，中性，对皮肤作用温和。氯化钠没有软化水的作用，它会使泡沫下降，且大结晶不易溶解。

2. 香精

无机盐类多数为碱性，香精分布在晶粒表面，形成一层膜，因此，浴盐使用的香精必须是耐碱、耐光和耐氧化作用。一些吸油性的粉末，如硅酸钙、气雾法二氧化硅等用作沉积、吸留和稳定香精，并可改善产品的流动性。

3. 着色剂

着色剂必须对碱和光稳定。香精也会影响颜色的稳定性。不溶性的着色剂有较好的耐碱和光的稳定性，可用于浴盐。最好先将着色剂($w=1\%$)分散于合适的介质中(如甘油或液态非离子表面活性剂)。着色剂应为法定色素。

4. 其他组分

浴片[7]中为了成型需添加粘合剂，如淀粉。当浴片投入水中时，它很快地崩解，并迅速地溶解。为了产生气泡，以便使皮肤有兴奋感，浴片中含有碳酸氢钠，柠檬酸，或酒石酸、富马酸、琥珀酸，投入水中后能产生CO_2气。充氧浴盐含有过硼酸钠。矿泉浴盐含有硫磺和矿物质。疗效浴盐含有中草药提取物。表3－4－1列出一些浴盐添加剂及其作用。

表 3-4-1　　一些浴盐添加剂及其作用[3]

添加剂	作用	添加剂	作用
一水合过硼酸钠	氧化作用	聚磷酸钾或钠	水软化剂
海盐	海水浴	磷酸	产气作用
月桂醇硫酸酯钠盐	泡沫浴	烷基棕榈酸酯	润肤剂
酒石酸或柠檬酸	充气浴	淀粉	止痒作用
硫代硫酸钠	含硫浴	硫磺	含硫浴
碘化钠	复原作用	燕麦淀粉	止痒作用
硫酸钠(Glanber's盐)	温泉浴	豆粉	止痒作用
硫酸镁	复原作用	愈创薁	消炎作用
海藻酸钠	海藻作用	聚氧乙烯蜡	润滑剂
角叉菜或提取物	海藻作用	山梨醇	保湿剂
脱脂或全脂奶粉	奶浴	季铵盐型杀菌剂	消毒作用
EDTA盐	水软化剂	亚硫酸钠	含硫浴

(二) 配方实例

浴盐的制造工艺较简单，一般使用通用型粉末混合机将固体混合。用喷雾法或浸渍法

将含着色剂的溶液使其着色，然后干燥。着色剂溶液可以是水/醇或醇溶液。香精可单独喷洒或分散于着色剂溶液中喷洒，或先将香精与吸油粉末混合再混入盐中。显然，着色的产气的浴盐不能用水作为着色剂的溶剂。

配方3-4-1　　一些矿泉浴浴盐[3](质量分数/%)

组分	Carlsbad 矿泉型	Kissingen 矿泉型	Vichy 矿泉型	Marienbad 矿泉型
硫酸钠(无水)	67.6		—	34.50
硫酸钾	1.4	—	—	0.59
氯化钠	12.1	59.5	7.3	22.67
碳酸钠	18.9	-	—	—
氯化钾		2.9	—	—
硫酸镁(无水)	—	19.8	7.6	7.59
碳酸氢钠	-	17.8	81.5	34.50
碳酸钾	—	—	3.6	—
碳酸锂	—	--	—	0.15

配方3-4-2　　产生CO_2气浴盐(质量分数/%)

组分	1[4]	2[8]	组分	1[4]	2[8]
碳酸氢三钠	25	20	柠檬酸	—	5
碳酸氢钠	50	55	香精、着色剂	5	5
酒石酸	20	15			

配方3-4-3　　浴片配方(质量分数/%)

组分	1	2[8]	组分	1	2[8]
碳酸氢三钠(粉末)	84.5	92.00	白矿油	—	1.00
碳酸氢三钠(结晶)		2.50	硼砂	2.0	—
滑石粉	5.0	1.50	香精	0.5	1.00
玉米淀粉	8.0	2.00			

配方3-4-4　　珠光浴盐[9](质量分数/%)

偏磷酸钠	95.00	异丙醇	3.60
TiO_2－云母－胭脂红	1.00	香精	适量
PVP/VA共聚物	0.40		

配方3-4-5　　充氧浴盐(质量分数/%)

氯化钠	1.5	碳酸氢钠	25.0
过硼酸钠	5.0	一水合碳酸钠	58.5
硼砂	10.0	香精、着色剂	适量

配方3-4-6　　有还原作用的浴盐(质量分数/%)

碘化钾	0.2	硫酸镁	30.0
溴化钾	0.3	硫酸钠	18.0
氯化钾	1.5	氯化钠	50.0

配方3-4-7　　法国药典盐水浴(质量分数/%)

硫酸镁(无水)	50.0
硫酸钠(无水)	50.0

注: 硫酸镁用于沐浴有治疗扭伤、挫伤、风湿病或其它炎症的作用,加500g混合剂于一盆洗澡水中。

配方3-4-8　　冒气泡浴盐[10](质量分数/%)

氯化钠	15.0	*dl*-苹果酸	30.0
碳酸钠	28.0	香精、着色剂	适量
碳酸氢钠	27.0		

配方3-4-9　　温暖身体浴盐[11](质量分数/%)

硫酸钠	40.00	硫化钠	2.00
碳酸氢钠	30.00	氧化钙	3.00
碳酸钠	25.00		

配方3-4-10　　温暖皮肤浴盐[12](质量分数/%)

烟酸甲酯	2.00	硫酸钠	50.60
人参提取液(30%乙醇/水)	4.00	碳酸氢钠	26.20
硅酸钙	3.80	硫酸镁	13.40

配方3-4-11　　含木瓜蛋白酶浴盐[13](质量分数/%)

硫酸钠	15.90	柠檬酸钠	5.00
碳酸氢钠	60.00	1,8-萜二烯	0.50
氯化钠	5.00	薰衣草油	0.50
沸石	10.00	着色剂	0.10
木瓜蛋白酶(150国际单位)	2.00	香精	1.00

二、浴　　油

浴油(Bath Oil)是国外较盛行的浴用制品,其销售额仅次于泡沫浴剂。浴油主要的功能是在使用时产生愉快的香气,赋予舒适的肤感,使皮肤柔软和润滑。浴油可分为两大类,

即漂浮浴油(Floating bath oil)或铺展浴油(Spreading bath oil)，乳化浴油(Emulsifying bath oil)。乳化浴油可进一步分为可溶和可分散浴油(Soluble and dispersible bath oil)。

浴油除用作浴水的添加剂外，也可直接应用在皮肤上作为润肤剂，在淋浴后，涂上浴油，然后用水冲洗。

(一) 漂浮浴油

漂浮浴油是亲油性的。由于浴油相对密度低，漂浮在浴水的上表面，当浴者由水中出浴时，会在浴者皮肤的表面上形成一层油膜。浴油除赋予皮肤表面非常舒适的覆盖油层外，油层在热浴水表面蒸发扩散至浴室大气中，形成怡人清香。这种浴油的缺点是在浴水表面会形成污垢的浮渣环，特别是使用皂类浴剂时更为突出。此外，漂浮的油层会抑制泡沫。理想的漂浮浴油应是尽可能覆盖浴水的表面。最理想的情况是形成单分子层，覆盖在皮肤表面油膜较薄，不会感到油腻。

配制漂浮浴油的关键是使油滴均匀铺展在浴水的表面。在第二篇第六章式(6.6)导出的铺展系数S适用于油/水体系，$S=W_a-W_c=\gamma_W-\gamma_O-\gamma_{OW}$，其中$W_a$为粘附功，$W_c$为内聚功，$\gamma_W$水相表面自由能、$\gamma_O$为油相表面自由能，$\gamma_{OW}$为水/油界面自由能。当$S>0$时油相将发生铺展，$S<0$时油相不铺展。由此可见，要使油相在浴水表面均匀铺展，必须添加表面活性剂使γ_{OW}降低。为此，常常添加油溶性表面活性剂，其质量分数可达5%。这样可降低浴水的表面张力，使油在其表面形成连续的油膜。用该法配制的浴油的分散系数与所用表面活性剂的HLB值有关。HLB值越高，产品的分散能力越强，但在油性组分中的溶解度下降。因面，在配制这类产品时，应协调分散系数和油溶性的关系。一般认为，HLB值8～10的非离子表面活性剂较合适，例如常用的PEG－40失水山梨醇全油酸酯的HLB值约为9。

轻质白矿油和肉豆蔻酸异丙酯是漂浮浴油最常用的油性组分。然面，单使用白矿油时，较有油腻感，且香精溶解度低。实际上常选用白矿油与其它油类和润肤酯类复配使用。较常用的包括脂肪酸酯类、羊毛脂衍生物和植物油。蓖麻油也较常用，它可用乙醇稀释，来调节粘度和使香精加溶。

漂浮浴油常含有较高含量的香精，典型的质量分数可达5%～10%，这样使香精可扩散至整个浴室。香精是构成漂浮浴油成本的关键组分。

配方3－4－12　　　　漂浮浴油(质量分数/%)

	1	2	3	4
白矿油	42.00	30.00	71.00	43.5
肉豆蔻酸异丙酯	41.00	53.00	24.00	—
丙二醇二异硬脂酸酯	5.00	—	—	—
丙二醇二壬酸酯	8.00	—	—	—
PEG－40失水山梨醇全油酸酯	1.00	2.00	—	1.5
羊毛油		8.00	—	—
$C_{12\sim15}$醇乳酸酯	—	2.00	—	—
月桂醇醚－3－苯甲酸酯	—	—	1.00	—
玉米油	—	—	—	5.0
PPG－15硬脂醇醚		—	—	45
香精	3.00	5.00	4.00	5.0

(二) 乳化浴油

乳化浴油在浴水中能形成均匀分散的体系，而不像漂浮浴油那样浮在浴水的表面。在浴者出浴时，留在身体的油分较漂浮浴油少。市售的乳化浴油有三种类型：可溶浴油、分散浴油和乳液浴油。

1. 可溶浴油

可溶浴油是透明的乳液，含足量表面活性剂使油分加溶，通过胶团加溶作用，形成微乳液。可溶浴油是香精、表面活性剂和一些醇类的浓集物或是由香精、表面活性剂和水组成的加溶物。一般情况下，含有质量分数为3%～5%的香精、HLB值12～18之间非离子油溶性、水－分散表面活性剂。其表面活性剂含量质量分数高达15%，主要是使香精溶于浴油，最终有助于浴油在水中分散，产生透明的分散液。有效地加溶香精所需的表面活性剂与香精之比为2：1至5：1。

这类浴油还包括主要使浴水加香的浴精(Bath essences)。有时还添加小量的醇类，使产品加于浴水时使香气“提起”。

配方3-4-13 可溶浴油(质量分数/%)

轻质矿物油	65.00	PPG－15硬脂醇醚	10.00
肉豆蔻酸异丙酯	20.00	香精	5.00

2. 分散浴油

分散浴油含有油类、润肤剂、香精和表面活性剂。当分散浴油倒入浴水中，稍加搅拌，油分在浴水中形成均匀的分散体系，生成乳状液。这类作用是油在浴水中乳化。一般使用低HLB值的表面活性剂，如PEG－2油醇醚，它是一种油溶性的表面活性剂，HLB值约为5。

配方3-4-14 分散浴油(质量分数/%)

	1	2	3	4	5
白矿油	60	82	60	70	70.0
脱蜡羊毛脂	10	—	—	—	—
PEG400月桂酸双酯	5	—	—	—	
棕榈酸异丙酯	25	—	20	20	—
DEG400油酸双酯	—	3	10	—	—
羊毛脂	—		10	—	—
PEG－2油醇＋抗氧化剂	—	—	—	5	—
PDG－5油醇醚	—	—	—	—	10.0
肉豆蔻酸异丙酯	—	—	—	—	15.0
液体羊毛脂	—	15	—	—	—
香精		适量		5	5.0

配方3-4-15　　分散浴油(质量分数/%)

	1[14]	2[15]
羊毛油	10.00	10.00
羊毛脂、棕榈酸异丙酯、油醇	10.00	10.00
白矿油	加至100.00	加至100.00
月桂醇醚-4	30.00	10.00
桃油	—	5.00
植物油	5.00	—
香精	适量	

配方3-4-16　　分散浴油[14](质量分数/%)

PEG-12棕榈核三甘油酯	9.00	白矿油	64.00
PEG-10十六醇醚	16.00	香精	1.00
酒精(95%)	10.00		

配方3-4-17　　分散浴油(质量分数/%)

貂油(轻馏分)	7.50	白矿油	55.0
PEG-8油酸双酯	7.50	香精	10.0
肉豆蔻酸异丙酯	20.0		

3. 乳液浴油

乳液浴油也称浴乳(Bath milk)，实质上是高油含量O/W型乳液。这类稳定的乳液可用作分散型浴油或漂浮型浴油。和一般乳液组分相似，主要含有油分、润肤剂、表面活性剂和香精。主要的表面活性剂是非离子表面活性剂，如吐温-司盘系列、聚氧乙烯脂肪胺和蔗糖酯等。

配方3-4-18　　乳液浴油(质量分数/%)

	1	2	3	4
白矿油	10.0	35	35.0	24.0
蔗糖单棕榈酸酯	3.5	—	—	—
十六醇	0.5	—	—	—
PEG1534硬脂酸双酯	-	8	—	—
硬脂酸单甘油酯(纯)	--	5	—	—
丙二醇	—	7	—	—
司盘-40	--	—	3.5	—
吐温-40	-	—	3.5	—
丙二醇硬脂酸酯(自乳化)	--	—	—	6.5
异硬脂酸	—	--	--	3.0
羊毛脂	-	—	—	1.0
三乙醇胺	—	---	—	1.5
香精、防腐剂、着色剂	适量			
去离子水	加至100.0	100	100.0	100.0

配方3-4-19　　浴油乳液[17](质量分数/%)

己二酸二异丙酯	15.00	乙酰胺MEA	5.00
PEG-4二月桂酸酯	15.00	二月桂基乙酰基二甲基氯化铵	15.00
肉豆蔻醇醚-9-月桂酸酯	5.00	去离子水	45.00

配方3-4-20　　润肤浴液[116](质量分数/%)

白矿油	15.00	糊精	6.00
肉豆蔻酸异丙酯	15.00	去离子水	加至100.00
酪蛋白酸钠	10.00		

(三) 以二甲硅氧烷为基质的浴油

二甲基硅氧烷用作浴油基质，有很多方面优于传统的油脂，它可在皮肤上形成不粘、不油腻的护肤膜，同时也可减低油腻性润肤剂的粘性的肤感。二甲基烷氧烷-聚醚共聚物用于分散浴液，其润滑性好，可降低表面张力，有助于产品在浴水中的分散。

低粘度的聚二甲基环状硅氧烷能与很多化妆品组分配伍，形成透明产品，并在很多化妆品用溶剂中有较高的溶解度(如白矿油)，这样可降低其它组分的粘性，赋予皮肤丝一般的感觉。近年来，聚二甲基硅氧烷已开始用于浴油和各种浴用制品。

聚二甲基硅氧烷的缺点是倾向于阻止浴油在浴水中很快地扩散。一般使用直链的聚二甲基硅氧烷，用量的质量分数可达5%。它可与白矿油和其它润肤酯类配伍使用。

配方3-4-21　　含聚二甲基硅氧烷浴油[17](质量分数/%)

环状二甲基硅氧烷	15.00	Kukui果仁油	5.00
苯基三甲基硅氧烷	5.00	澳洲坚果油	5.00
矿物油	48.80	维生素E	0.20
C_{12-15}醇苯甲酸酯	15.00	芦荟油	1.00
香精	5.00		

(四) 起泡浴油

起泡浴油(Foaming bath oil)是将传统泡沫浴与浴油结合起来，可使其兼有两者的优点，增加其附加的功能和市场的经济效益。起泡浴油把加香和起泡作用结合，并减少在浴水中漂浮的污垢，它不会在浴缸周围形成环状污垢。

"起泡浴油"这名称是不准确的，常常也可把它看作为泡沫浴。起泡浴油含产生泡沫的表面活性剂，如烷基硫酸酯和烷基聚氧乙烯醚硫酸酯的钠、铵、三乙醇胺盐，稳泡剂脂肪基醇酰胺，润肤油类和酯类，以及增稠剂等。由于好的起泡能力与好的润肤作用是有矛盾的，所以，配制性能良好的起泡浴油是有一定困难的。使用一些具有较好的润滑性能的非离子加溶剂较为有效。由于含有较大量的润滑剂油类，必定对泡沫有抑制作用，因此，不可能使浴油和泡沫浴的特性做到最佳的结合，只能使两者适当地折衷。

近年来，水溶性或水分散的二甲基硅氧烷/聚醚共聚物已用于起泡浴油，它的配合使用既可增加其泡沫又使润滑作用较佳。

配方3－4－22　　典型起泡浴油(质量分数/%)

月桂醇硫酸酯三乙醇胺盐	40.00	柠檬酸	1.00
月桂基/肉豆蔻基二乙醇酰胺	15.00	香精	5.00
聚氧乙烯羊毛醇	5.00	去离子水	29.00
改性椰子油三甘油酯	5.00		

配方3－4－23　　起泡浴油(质量分数/%)

油醇芥酸酯	10.00	着色剂	1.00
辛基/癸基甘油琥珀酸酯	26.00	香精	3.00
PEG－6辛酸/癸酸甘油酯	10.00	防腐剂	适量
MIPA－月桂醇醚硫酸酯、椰子油基酰胺	50.00		

二、泡　沫　浴

泡沫浴是国外浴用制品市场上销售量最大的产品，特别是在欧洲，泡沫浴是最流行的。市售的泡沫浴剂，有液态、凝胶和粉末状。泡沫浴作为浴剂，其主要功能是清洁身体的皮肤、并有随着添加剂不同，附带有一些其它有益的功能。经泡沫浴浸泡后，使身体上的污垢，油脂分散悬浮于浴水之中，并且，不会形成使用浴皂时产生的浮在浴缸边缘的污垢环。此外，泡沫浴剂的泡沫优于传统的浴皂和其它浴剂，它兼有调理皮肤、祛臭、赋香等功能，使整个浴室充满芳香，浴者感到放松和舒畅。

(一) 泡沫浴剂应具备的基本特性

① 尽可能小的剂量即可提供丰富的泡沫。

② 泡沫应在皂类和垢物存在时，并在较宽的温度范围内稳定。但泡沫也不能过于稳定，以免难于清洗，必须综合平衡其性能。

③ 可防止浴缸周围形成漂浮污垢环。

④ 不刺激眼睛、皮肤和粘膜。

⑤ 应用适度的清洁能力，不会引起皮肤过度脱脂。

⑥ 具有清新和洋溢诱人的香气。

(二) 泡沫浴的配方组成

表3－4－2列出泡沫浴的主要成分及其功能。其中起泡的表面活性剂、润肤剂、香精的选用是较重要的关键问题。

1. 表面活性剂的选用

起泡作用大的表面活性剂主要是阴离子表面活性剂。当今最常用的是月桂醇硫酸酯盐类(俗称K_{12}盐类)和十二烷基聚氧乙烯醚硫酸酯盐类(俗称AES)；十二烷基苯磺酸钠(即LAS)因刺激性较大，已很少使用。月桂醇硫酸酯钠盐是最常用的浴沫浴组分，其优点是泡沫丰富和致密，便于制成干粉泡沫浴剂，但它溶解度较小，浊点较高，不适宜配制透明型泡沫浴剂，例如质量分数为30%的溶液，其浊点约为20℃。月桂醇硫酸酯铵盐起泡和清洁能力很好，在低pH值时不会水解，优于钠盐，但在高pH值时，有氨产生。三乙醇胺盐较易溶解，粘度低，可调制高浓度的配方，但泡沫较少。

AES溶解度较大，泡沫也很丰富，浊点比K_{12}低，在一般pH值范围内稳定。常与K_{12}配合使用。

表 3-4-2　　　　　　　　　泡沫浴主要成分及其功能

结构成分	主要功能	代表性原料
主要表面活性剂	洗涤作用，起泡作用，加溶作用	月桂醇硫酸酯钠盐和铵盐、十二烷基聚氧乙烯醚硫酸酯钠盐、铵盐和三乙醇胺盐，月桂基聚氧乙烯醚磺基琥珀酸酯二钠盐，N－甲基－N－酰基　牛磺酸钠，α－烯基磺酸盐，羟乙基磺酸盐，十二烷基苯磺酸钠
辅助表面活性剂	增泡作用，降低刺激性，调节粘度	N－脂肪酰　L－谷氨酸，N－脂肪酰　肌氨酸、椰油两性二醋酸钠、椰油两性丙酸钠、椰油酰胺基丙基甜菜碱、油酰胺基丙基甜菜碱、椰油基咪唑啉甜菜碱、椰油基二乙醇酰胺
润肤剂	防止过度脱脂，滋润皮肤	棕榈酸异丙酯、肉豆蔻酸异丙酯、油酸癸酯，异硬脂酸酯类、部分乙氧基化甘油脂肪酸酯、脂肪醇醚、羊毛脂衍生物、蛋白质和胶原、阳离子纤维素醚
增稠剂	调节粘度，改善肤感	羟乙基纤维素、聚氧丙烯阳离子瓜尔豆胶、PVP、Carbopol树脂、汉生胶、氯化钠、氯化铵、烷基二乙醇酰胺
防腐剂	使对微生物稳定	对羟基苯甲酸甲酯、丙酯或丁酯、凯松　CG，咪唑烷基脲
缓冲剂	调节制品pH值	柠檬酸、柠檬酸钠
螯合剂	防止钙、镁皂沉淀、防止褪色，使防腐剂增效	EDTA　Na_2、EDTA　Na_4
香精	赋香	各种化妆品香精
着色剂	赋香	化妆品允许使用的色素
珠光剂	产生珠光光泽	高级脂肪酸、聚乙二醇脂肪酸酯、聚氧丙烯脂肪酸酯
精制水	溶剂	去离子水
杀菌剂、活性物或药剂	赋予某种特殊功能	按需要添加

近年来，一些温和的表面活性剂已大量地应用于浴泡浴中，有的用作主要的表面活性剂，有些用作辅助表面活性剂。泡沫浴表面活性剂的活性剂含量较高，质量分数可达15％～35％。

2. 润肤剂的选用

最通用的润肤剂是支链的酯类、聚氧乙烯化天然油酯和羊毛脂等。这可根据需要选用。在配制透明产品时，应选用聚氧乙烯化的酯类或添加加溶剂。二甲基硅氧烷的使用也日益广泛。

3. 香精的选用

泡沫浴香精的选用对产品的成功销售是极其重要的。很多较大的化妆品公司在泡沫浴香精选择时，花费较多的时间和投资，并以此作为该产品的市场形象。一般情况下，应满足下列要求:

① 当打开瓶盖就能闻出清新香气，为消费者所接受。

② 在使用时，应气味清新，挥发性足以给使用者较强的影响，即头香和体香较强。

③ 使用后应留下清新和安逸的肤感。

④ 产品有合适的货架寿命。

香精取决于成本的高低，香精含量质量分数为1%～5%。一般可添加香精加溶剂，如聚醚类、聚氧乙烯蓖麻油、聚氧乙烯壬基酚醚等。

由于香精成分复杂，易生成络合物，这不仅会影响气味的稳定性，而且会引起变色。同时，泡沫浴应用的香精量较多，易引起对皮肤的刺激作用，故产品上市以前，需要进行安全性试验。

一些草药的提取物也可用于泡沫浴剂，这类产品一般是不需添加香精的，若需添加，应注意气味的配伍和对稳定性的影响。

(三) 配方实例

配方3-4-24　　典型透明型泡沫浴液[8](质量分数/%)

月桂醇聚氧乙烯醚硫酸酯钠盐(30%)	50.00	柠檬酸	0.50
椰子油基二乙醇酰胺	4.00	香精	3.50
PEG-7甘油椰子油脂肪酸酯	3.00	防腐剂、着色剂	适量
二甲基硅氧硅/聚醚	1.00	去离子水	加至100.00
氯化钠	1.50		

配方3-4-25　　珠光泡沫浴液[8](质量分数/%)

月桂醇硫酸酯铵盐	35.00	乙二醇椰子油脂肪酸	0.70
月桂醇聚氧乙烯醚磺基琥珀酸酯二钠	8.00	EDTA-Na_4	0.30
椰子油基酰胺基丙基羟基磺化甜菜碱	5.00	香精	3.00
月桂基酰基二乙醇酰胺	3.00	防腐剂、着色剂	适量
己二醇	2.00	去离子水	加至100.00
PEG-7甘油椰子油脂肪酸酯	4.00		

配方3-4-26　　高泡泡沫浴液[14](质量分数/%)

月桂醇硫酸酯三乙醇胺盐	20.00	蓖麻油基酰胺MEA-磺基琥珀酸酯二钠	10.00
椰油酰胺基丙基甜菜碱	4.00	柠檬酸(25%)(调至pH7.0)	适量
椰油基二乙醇酰胺MEA	1.30	防腐剂	适量
PEG-200甘油牛油脂肪酸酯	2.00	去离子水	62.70

配方3-4-27　　高泡温和泡沫浴液(质量分数/%)

椰油酰基肌氨酸钠	20.00	EDTA-Na_4	0.50
月桂醇聚氧乙烯醚硫酸酯钠盐(30%)	32.00	柠檬酸(调至pH6.0)	适量
肉豆蔻酰基二乙醇酰胺	5.00	防腐剂、香精、着色剂	适量
氯化钠	1.00	去离子水	41.50

四、淋浴浴剂

淋浴浴剂(Shower　cleamer)是近年发展较快的浴用制品。淋浴浴剂在欧洲最流行。根据Millward Brown/Sara Lee公司的统计[2]，英国有50%家庭有淋浴设备，其中2/3的人使用淋浴凝胶，妇女(81%)比男士(51%)喜欢泡沫浴，男士(79%)比妇女(60%)喜欢淋

浴。1994年，英国淋浴制品销售额增长22%，达77.1百万英磅。近年来，世界各国淋浴产品都在稳定地增长，其主要原因是淋浴较易防止疾病传染和卫生，且设备简单，占地小，假日外出旅行和游泳时更为方便。我国淋浴习惯也较普遍，过去主要使用浴皂。近年来，随化妆品和洗涤用品工业的发展，可提供多种多样的淋浴制品，市售这类产品也日益增多，成为较新的一类浴用制品。

淋浴浴剂除浴皂外，主要包括淋浴凝胶、浴用香波、二合一润肤浴液等，其中淋浴凝胶发展得最快。

(一) 淋浴凝胶

淋浴凝胶(Shower gel)[18~20]是在70年代初进入西欧浴用制品市场的，在欧洲和日本发展得很快。在80年代中期德国和法国大多数的消费者已使用淋浴凝胶代替浴皂，后来意大利、西班牙和英国也开始流行。在1988年，西欧淋浴凝胶的零售额约占体用清肤品25%，接近5亿美元。

淋浴凝胶开始是作为浴皂的代替品引入市场的，主要是它使用方便、卫生和具多功能。随着市场需求的发展，配方和产品种类也不断地更新，面对今日的市场竞争，淋浴凝胶表面出其更优异的功能，如作用温和，易清洗，泡沫丰富(特别是在硬水中)，肤感好，香气宜人等。此外，产品的颜色诱人，质地细腻和包装精美等对消费者也是很重要的。

1. 理想淋浴凝胶的特性

从配方设计的角度，要做到泡沫丰富、适度的清洁效力和对皮肤作用温和这三方面的平衡是困难的。Abamba[19]和Brasard[18]提出了理想的淋浴凝胶应具备的特性。

① 具有丰富的泡沫和适度的清洁效力。

② 作用温和，对皮肤刺激作用低。

③ 具有合适的粘度，淋浴凝胶应是流动的液体，一般粘度约为3～7Pa·s。这取决于使用、充装和包装的要求，它可具有不同的粘度。

④ 易于清洗，不会在皮肤上留下粘性残留物、干膜或硬水引起的沉淀物。

⑤ 使用时肤感润滑，不会感到发粘和油腻。使用后，应感到润湿和柔软，不会感到干燥和收紧。

⑥ 香气较浓郁、清新。

⑦ 产品质量稳定，结构细腻，色泽鲜美。

2. 淋浴凝胶的配方组成

表3－4－3列出淋浴凝胶的基本组分及其功能和质量分数。

表 3-4-3　　淋浴凝胶的基本组分[18]

组分	功能	质量分数w/%
主要表面活性剂	起泡，清洁作用	10～20
辅助表面活性剂	增泡，降低刺激性	0～8
增泡剂	增泡，稳泡，改善泡沫的质量	2～5
酸度调节剂	调节pH值	按需要
粘度调节剂	调节粘度	0～3
外观改善添加剂		

续表

组分	功能	质量分数w/%
着色剂	赋色	按需要
珠光剂	产生珠光外观	0.5～2
澄清剂	加溶、产生透明制品	按需要
香精	赋香	0.5～2
稳定剂	防腐、抗氧化、螯合	0.05～1
特殊添加剂	皮肤调理剂、植物提取物、杀菌剂	0～4
精制水	溶剂、稀释剂	加至100

(1) 主要和辅助表面活性剂

淋浴凝胶使用的主要表面活性剂是阴离子表面活性剂，它具有优异的泡沫性能，中等或低的刺激作用，易于配制具有一定稠度的制品(表3－4－4)。辅助表面活性剂主要是两性或非离子型的表面活性剂。此外，有时还需添加吐温－20、PEG－40蓖麻油，作为香精和天然油类的加溶剂。

表 3-4-4　　淋浴凝胶使用的具有起泡和清洁能力的表面活性剂

类别	代表性原料	说明
阴离子表面活性剂	脂肪醇硫酸酯盐类(钠、铵、TEA盐)	价廉，有效
	脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸酯盐类(钠、铵、镁、TEA盐)	价廉，有效
	磺基琥珀酸酯盐类、肌氨酸酯盐类、N－酰基牛磺酸、羟乙磺酸盐、α－烯基磺酸盐	钙皂分散剂
两性表面活性剂	甜菜碱(烷基、烷基酰胺基、磺化)、椰油两性丙酸钠	降低阴离子表面活性剂对眼睛和皮肤的刺激作用
非离子表面活性剂	烷基醇酰胺、聚氧乙烯脂肪酸	刺激性可能增加
	氧化胺	温和，优质闪泡
	PEG－40蓖麻油、吐温－20	精油加溶剂

(2) 增泡剂

增泡剂的作用是改善泡沫质量和稳定泡沫。AES产生的泡沫较疏松，水性闪泡，不易为消费者接受。淋浴凝胶最常用的增泡剂是烷基醇酰胺。根据这类脂肪酸烷基醇酰胺中烷基醇酰胺与脂肪酸物质的量之比的不同分为2：1烷基醇酰胺(也称二乙醇酰胺、DEA)和1：1烷基醇酰胺(也称单乙醇酰胺、MEA)。烷基醇酰胺DEA的增泡能力最强，而烷基醇酰胺MEA与阴离子表面活性剂配伍(阴离子表面活性剂：烷基醇酰胺MEA＝5：1)可获得较高的粘度。最常用的增泡剂为椰油基二乙醇酰胺。

烷基醇酰胺主要的缺点是可能成为亚硝胺的来源。亚硝胺被认为是有害物质。添加少量生育酚和抗坏血酸可抑制亚硝胺的生成。

(3) pH值调节剂

一般淋浴凝胶的pH值范围为5.5～7.0。甜菜碱和季铵化的聚合物在pH＜6时，表现出最佳的调理作用。碱性介质会影响到一些杀菌剂和防腐剂的功效，如对羟基苯甲酸酯类在

pH7时活性减少或失活。

一般工艺过程是在全部组分添加后再调节pH值，但pH值的变化对产品颜色和粘度都有影响。在调节pH值后需重新检查和调节颜色和粘度。

(4) 粘度调节剂

一些表面活性剂，如甜菜碱和烷基醇酰胺也可增加和调节粘度。粘度调节剂有两类：

① 水溶性聚合物(表3－4－5)。

② 有机和无机盐，如氯化钠、氯化铵、硫酸钠等。

盐类调节粘度会使产品电解质浓度增大，对其它性质也有影响。对于AES/DEA体系，氯化钠的质量分数为2％～2.5％附近，粘度达到最大值，粘度—氯化钠质量分数的关系图线呈钟型。

水溶性聚合物用作粘度调节剂不仅可调节粘度，而且，可以改善产品的质地结构和外观。

(5) 改变外观(即审美学，Aesthetics)的添加剂

这类添加剂包括改善产品外观、颜色和流变学性质的添加剂。透明凝胶需添加澄清剂，以增加透明度。其他添加剂如珠光剂和乳白剂等(表3－4－5)。

表 3-4-5　　一些可调节粘度和改善淋浴凝胶外观的组分

功能	组分	说明
增稠剂	PEG6000双硬脂酸酯、PEG－50聚丙二醇油酸酯、聚丙烯酸树脂(Carbopol)、纤维素醚、烷基醇酰胺汉生胶	粘度逐渐变稀
珠光剂	乙二醇单硬脂酸酯、乙二醇双硬脂酸酯	市售有冷混合商品
	TiO_2覆盖云母颜料	抑制泡沫
乳白剂	苯乙烯共聚物、Mg/Al硅酸盐(Veegum)	也可用作增稠剂

(6) 香精

淋浴凝胶应具有清新的香气，这也是市场竞争的焦点之一。皂类的pH值高(9～10)，限制了很多香精的稳定性。淋浴凝胶pH5～7.5，香精选用范围较广。然而，香精必须被完全加溶，以防止混浊和影响其它方面的稳定性。选择香精应考虑到如下四个方面：

① 香精应能掩盖基质油脂和表面活性剂的气味，打开瓶盖即可闻到其散发的清新的香气，且留香时间长。

② 用水稀释后，香气特征不变，香气具可接受的强度。

③ 在使用时或浴后擦干后，皮肤上仍保留香精特有的清新气味。

④ 使用后，在浴室留下持久的香气。

总之，香精必须是令人有清新的感觉。一些运动后使用的淋浴凝胶应包含冷却剂，如薄荷醇和薄荷醇乳酸酯。

(7) 特殊添加剂

它主要包括各种润肤剂、天然提取物、杀菌剂等(表3－4－6)。特别是天然提取物更为突出，各国有其流行的天然提取物，这方面在广告宣传和市场竞争中都很重要(表3－4－7)。

表 3-4-6　　改变淋浴凝胶使用感和用后肤感的组分

组分	代表性原料
油类	麦芽胚油、杏仁油、椰子油
酯类	棕榈酸异丙酯
聚氧化烯加成物	PEG-200甘油牛油脂肪酸酯、PEG-4-壬酸/癸酸甘油酯
聚合物	纤维素醚、水解蛋白
二甲基硅氧烷衍生物	二甲基硅氧烷/聚醚共聚物
季铵化聚合物	阳离子瓜尔豆胶衍生物
保湿剂、澄清剂	甘油、单丙二醇、乳酸、乙氧基化山梨(糖)醇

表 3-4-7　　世界各国一些流行的淋浴凝胶天然提取物

国家或地区	天然提取物	功能
欧洲	海洋生物提取物	必需的微量元素
	杏仁油	润肤剂
	霍霍巴油/提取物	润肤剂
	芦荟	消炎作用
	维生素E	自由基清除剂/抗衰老
美国	芦荟	消炎作用
	丝蛋白	皮肤修复/营养剂
	皮肤蛋白	皮肤修复/营养剂
日本	绿茶提取物	刺激剂、收敛剂
	甘草提取物	润肤剂
	蜂蜜	保湿剂
	菜籽提取物	润肤剂
	椰子提取物	润肤剂
	霍霍巴油	润肤剂
泰国/我国台湾地区	瑞典草药	缓和、镇定、收敛剂
	春黄菊	抗菌、收敛剂
	玫瑰油	润肤剂
	珍珠蛋白	皮肤修复/营养剂
	海藻提取物	必需的微量元素
	丝兰(花)提取物	刺激剂、皮肤营养剂

(二) 配方实例

配方3-4-28　　典型珠光淋浴凝胶[20](质量分数/%)

月桂醇聚氧乙烯醚硫酸酯钠盐(27%)	15.00	柠檬酸(调节pH值至6~7)	0.20
月桂醇硫酸酯三乙醇胺盐	25.00	香精	1.00
椰油酰胺丙基甜菜碱	7.00	防腐剂、着色剂	适量
珠光浆	3.50	去离子水	加至100.00
氯化钠	1.00		

配方3-4-29　　二合一(2in1)淋浴凝胶[20](质量分数/%)

水解胶原(蛋白)	1.50	硅酸铝镁	3.00
月桂醇聚氧乙烯醚硫酸酯钠盐(27%)	60.00	防腐剂、香精	适量
椰油脂肪酸单乙醇酰胺MEA	4.00	去离子水	加至100.00

配方3-4-30　　三合一(清洁、调理、抗紫外线)体用香波[20](质量分数/%)

组分A	月桂醇聚氧乙烯醚(2EO)硫酸酯钠盐(27%)	30.00
	椰油酰胺丙基甜菜碱、月桂酸甘油酯	10.00
	甘油	2.00
	二甲基烯丙基氯化铵/丙烯酸钠/丙烯酰胺三元共聚物(聚季铵-39)	1.50
	对二甲基氨基苯甲酸乙基己酯	3.00
组分B	阳离子羟乙基纤维素(聚季铵-10)	1.50
	苯乙烯共聚物遮光剂	1.00
	去离子水	加至100.00
	香精、防腐剂	适量

配方3-4-31　　低刺激浴用凝胶[17](质量分数/%)

甲基纤维素	0.50	水解燕麦蛋白	2.00
月桂醇硫酸酯三乙醇胺盐(30%)	40.00	肉豆蔻酸二乙醇酰胺DEA	4.00
燕麦提取物(Arriveen PG-25)	2.50	防腐剂、着色剂、香精	适量
泛醇	0.20	去离子水	加至100.00

配方3-4-32　　含植物提取物淋浴凝胶[17](质量分数/%)

芦荟凝胶、海藻提取物、水解葡胺聚糖(Acitisea 100)	15.00	可拉果仁提取物(Actiphyte of Kola Nut BG50NP)	2.00
月桂醇聚氧乙醇醚硫酸酯钠盐	30.00	椰子油脂肪酸二乙醇酰胺DEA	3.00
椰油酰胺丙基甜菜碱	7.00	柠檬酸、氯化钠	适量
西红柿提取物、葡萄柚提取物、接骨木提取物(Acitplex 991 BG50NP)	4.00	防腐剂(Dowicil 200)	0.2
		香精	2.2
		去离子水	36.6

配方3-4-33　　磨光身体淋浴凝胶[20](质量分数/%)

组分A	去离子水	51.88
组分B	丙烯酸酯/C_{10-30}烷基丙烯酸酯共聚物	1.10
组分C	EDTA-Na_2	0.05
组分D	丁二醇	2.00
	丙二醇	1.00
	对羟基苯甲酸甲酯	0.20
	对羟基苯甲酸丙酯	0.05
	苯氧基乙醇	1.00
组分E	二甲基硅氧烷聚醚磺基琥珀酸酯二钠盐	25.00
	吐温-20	1.50
	椰油酰胺丙基甜菜碱	2.00
	月桂醇聚氧乙烯醚硫酸酯钠盐	8.00
组分F	三乙醇胺(调节pH值至5.0~5.5)	1.00
组分G	香精	适量
	氢化霍霍巴油(40/60目小珠)	5.00

(三) 二合一润肤浴液

近年来，随着二合一香波的发展，在浴用制品中出现了与之对应的构想。在淋浴制品中，也设计了一种制品同时具有清洁皮肤和护理皮肤的作用，即在淋浴过程中，同时完成洁肤和护肤两种功效，这类制品称为二合一润肤溶液。二合一润肤浴液实质上是含有表面活性剂和一些护肤添加剂的O/W型乳液，在淋浴冲洗后，它在皮肤表面留下一层油性润肤剂。一般油性的润肤剂会抑制泡沫生成和降低去垢能力，因此，只能使这些性质达到折衷平衡，不可能做到各方面的特性都处于最佳状态。

常用的润肤油类，包括白矿油、各种植物油、乙氧基化植物油、二甲基硅氧烷、季铵化阳离子聚合物、聚甘油脂肪酸酯、脂肪醇醚等。

近年来，发展微囊工艺制品已开始应用于浴用制品，一些润肤油类被包覆在微囊内，分散在浴剂中，使用时不会影响起泡性能和清洁作用。在稍加力摩擦时，微囊被破坏，润肤的油类被铺展在皮肤上，形成护肤膜，如聚乙烯吡咯烷酮/二甲基硅氧烷胶囊。

配方3-4-34　　润肤淋浴乳液[1](质量分数/%)

月桂醇聚氧乙烯醚硫酸酯钠盐(27%)	30.0	珠光浆	3.0
椰油两性二醋酸二钠	15.0	香精、防腐剂	适量
椰油酰胺丙基甜菜碱	8.0	柠檬酸(调节pH至5.5)	适量
PEG-7甘油椰油脂肪酸酯	2.5	去离子水	加至100.0

配方3-4-35　　二合一淋浴乳液[1](质量分数/%)

聚甘油-2-PEG-4硬脂酸酯	5.0	椰子酰胺丙基甜菜碱	5.0
十六-十八醇醚	1.0	香精、防腐剂	适量
辛基十二醇	2.5	柠檬酸(调节pH至5.5)	适量
月桂醇聚氧乙烯醚硫酸酯钠盐(27%)	40.0	去离子水	加至100.0
月桂醇聚氧乙烯醚硫酸酯镁盐(28%)	15.0		

五、浴　疗　物

远古以来，人类已利用矿泉浴(Spas)、泥浆浴(Mud baths)、泥炭浴(Peat baths)和草药浴(Herbal bathing)治疗皮肤疾病和调理皮肤。后来发展成浴疗学(Balneology)，常称为浴疗法(Balneotherapy)和水疗法(Hydrotherapy)。

水是热的良导体。热水浴时，表皮的血管扩张，使表皮充血，其他器官充血减少。浴水的温度可加速新陈代谢，加快血管和毛细血管的扩张，脉搏加快，心脏输出血量增加。一般热水浴对身体有轻微刺激作用，会略为减轻体重。水的静压也有机械压迫作用，如果添加药物或利用专门设计水力按摩浴缸，对皮肤血管和腹部肌肉的压力就更明显。矿泉浴和药浴还会影响自发神经系统和内分泌腺的功能。

矿泉浴和草药浴已被实践和临床结果证实对皮肤有更强烈的激励作用。一些矿物和活性成分会被皮肤吸收，进入身体的淋巴通道，到达身体特定的部位。表3-4-8列出一些植物提取物的组分及其专门功效和对皮肤的作用。

表 3-4-8　一些浴用植物提取物的组成和功能[21~25]

提取物	组分	特殊功效	对皮肤作用
迷迭香叶 (Rosemary Leaves)	精油、树脂、苦味素、皂苷、单宁、龙脑	提高血压的低压，增加末梢区域循环	温和兴奋作用，充血
干草-花 (Hay-flowers)	由草和花提取的香豆素	解痉挛，减少组织充血(脂垫)	加强连结组织
木贼 (Horse-tail)	硅酸、皂苷、苦味素、马来酸、乌头酸	封闭毛细血管，消炎	加强连结组织
蓍草 (Milfoil)	精油、单宁、蓍草碱(一种苦味素)、磷酸盐、硝酸盐、钾盐、树脂、有机酸	平静机体神经，调节血管和毛细血管的作用	皮肤和粘膜消炎
滇荆芥 (Balm)	精油、苦味素、单宁	神经刺激剂，(神经失调者)治疗月经失调(痉挛)	温和刺激治疗
欧洲七叶树 (Horse-Chestnut)	皂苷、糖苷、糖苷配基、七叶素	调节循环作用、保护血管	类似兴奋剂，清新、松弛感觉
春黄菊 (Chamomile)	精油、苦味素，树脂、树胶、植物甾醇、硫磺、钙	消炎，祛臭，解痉挛	消炎，局部红肿
珍珠菜	类黄酮、核黄素盐、花青素苷	保护血管作用	润滑，防止发红

有关浴用植物提取物详细情况，可参阅本书第一篇第十二章《植物提取物》部分和有关文献。

近年来，一些草药浴香料的疗效作用引起化妆品学家和化妆品公司的重视。Schiffman[26]和Jenllinek[27]等人评述了香料气味的生理作用和对人心境、情绪及行为的影响。1982年，嗅觉研究基金会引入"Aroma－Chology"，代替以前使用的芳香治疗(Aromatherapy)。一门专门研究心理学与香精之间的关系的科学，可译成"芳香心理学"，它主要阐明通过气味刺激大脑嗅觉途径。特别是边缘系统，产生各种特殊的感觉和情绪的变化，如松弛、兴奋、性欲、愉快和幸福等。在浴制品中添加专门的草药香料、浴室中形成芳香的气氛，对浴者的心理状态有实质性的影响。相适的神经末梢对气味作出响应。

有杀菌和消炎作用的植物；如针叶树、百里香、桉树、薄荷、茴香、红松、欧芹、鼠尾草、辣根和茵陈等。有镇定神经作用的植物：如春黄菊、缬草和白芷等。通过摩擦作用对风湿症有作用的植物：如白珠树、菖蒲、芥子油和樟脑等。

六、浴后皮肤护理制品

浴后皮肤护理制品包括盆浴和淋浴后护肤乳液、爽身粉和浴后喷剂。

(一) 浴后护肤乳液

浴后护肤乳液主要是浴后涂抹在身体上，补充沐浴时天然皮脂的损失，其功能是防止干皮肤出现。基本上有四种类型产品：无水油基体系、W/O型乳液、O/W乳液和水－醇乳液。由于消费者不喜欢油腻感，所以，O/W乳液和水－醇乳液较流行。浴后护肤乳液应是容易分散、肤感良好的乳液，一般添加水溶性聚合物改善其流变性质和肤感。有关配方细节与一般护肤乳液相同。

配方3-4-36　　含胶原和糖基(神经)鞘脂的浴后润肤乳液(质量分数/%)

组分A	去离子水	76.20		十六醇	0.50
	聚丙烯酸树脂(Carbopol 1342)	0.20	组分C	三乙醇胺	0.50
	丙二醇	3.00	组分D	水溶性动物胶原(Sollagon)	2.00
	对羟基苯甲酸甲酯	0.20		糖基(神经)鞘脂(Dermatein GSL)	5.00
组分B	硬脂酸	3.00	组分E	二甲基硅氧烷	2.00
	硬脂酸单甘酯和PEG100硬脂酸酯	2.00		咪唑烷基脲	0.30
	棕榈酸异丙酯	5.00		香精	0.10

配方3-4-37　　浴身护肤凝胶(清凉肤感)(质量分数/%)

组分A	聚丙烯酸树脂(Carbopol 980)	1.00		乙醇(95%)	25.00
	去离子水	50.00	组分D	香精	2.00
	EDTA	0.10		PEG-40氢化蓖麻油	3.00
组分B	三乙醇胺	1.20	组分E	防腐剂,紫外线吸收剂	适量
	去离子水	10.00		去离子水	加至100.00
组分C	薄荷醇	0.05			

(二) 爽身粉

爽身粉(Body or dusting powders)[28]有使皮肤光滑作用和凉快的感觉,并能暂时性吸收潮气。其冷却作用是由于滑石粉表面积很大,加大热量损失。

爽身粉的主要组分是滑石粉,滑石粉润滑、有覆盖能力,能粘附于皮肤上,吸收皮肤水分。滑石粉要不含砂粒,不含碱性。一般使用化妆品级和医用级不含细菌或经消毒处理(如辐射消毒)的滑石粉。为了改善粘着性,可添加硬脂酸锌或镁等硬脂酸盐,白垩加入可改善吸水性。氧化锌和二氧化钛可增加白度。香精的含量不应很高,只需掩盖基体的气味,不能太浓,以防干扰其他化妆品的主要香气。有时添加硼酸作为皮肤缓冲剂。用烟雾法二氧化硅可制得低密度的粉体。

配方3-4-38　　爽身粉典型配方[4](质量分数/%)

滑石粉	75	碳酸镁	6
高岭土	10	硬脂酸锌	6
烟雾法二氧化硅	2	香精	1

配方3-4-39　　天鹅绒似的爽身粉[14](质量分数/%)

滑石粉	77.40	对羟基苯甲酸甲酯	0.30
辛基淀粉琥珀酸铝(Dry-Flo PC)	20.00	对羟基苯甲酸丙酯	0.10
硬脂酸锌	2.00	咪唑烷基脲(Germall Ⅱ)	0.20

近年来,国外浴后皮肤护理制品市场出现一种名为"液态滑石粉"(Liquid talc)的产品,它仿效护发素,用作浴后皮肤调理剂。其主要成分是一些滑石粉或淀粉悬浮在轻质油类或醇类的制品,当它铺展于皮肤上,可产生清新、凉快的肤感,并在皮肤上留下一薄层护肤润滑膜。

配方3-4-40　　液态滑石粉(Liquid talc)[17](质量分数/%)

组分A	乙醇(95%)	54.00
	硬脂醇	0.75
	维生素E	1.00
	泛醇	1.00
	吐温-80	0.75
	十六醇乙酸酯、乙酰化羊毛醇	1.00
	二乙二醇二辛酸/二异壬酸酯	10.00
	异壬酸辛酯	6.00
	新戊酸异癸酯	4.00
	异硬脂醇新戊酸酯	0.75
	PEG-15椰子油基胺(Ethomee C-25)	2.00
组分B	丙烯酸酯/C_{10-30}烷基丙烯酸酯(Carbopol 1382)	0.75
组分C	改性淀粉(Tapioca Pure)	18.00
组分D	PEG-15椰子油基胺(调节pH至7.0)	适量

(三) 浴后护肤气雾剂

浴后护肤气雾剂包浴后喷剂(After bath splash)和浴后护肤摩丝(After bath foam)。这类产品主要组分为香精、润肤油酯、乙醇和一些营养添加剂。产品携带和使用都很方便，特别是适于运动员和旅游者。

配方3-4-41　　浴后护肤喷剂(质量分数/%)

羊毛油	15	乙醇	73
肉豆蔻酸异丙酯	10	香精	适量
羊毛醇	2		
充装：基质			70
推进剂(LPG)			30

配方3-4-42　　浴后古龙水喷剂[14](质量分数/%)

组分A	乙醇(95%)	70.00
	乳酸钠	5.00
	异硬脂醇乳酸酯	3.00
	香精	2.70
	异硬脂酰乳酰酸钠	2.00
组分B	去离子水	17.30
充装：	基质	70
	推进剂(LPG)	30

参 考 文 献

〔1〕 Pool, H., The Next Generation, SPC, Vol.68, No.2, 23～25(1995)

〔2〕 Henderson, C., Adding Value, SPC, Vol.68, No.2, 19～21(1995)

〔3〕 deNavarre, M.G., Bath Products, in The chemistry and Manufacture of Cosmetics, 2nd Ed., Vol.Ⅲ, deNavarre, M.G.eds, Continental Press, 1975, pp.521～553

〔4〕 Wikinson, J.B. et al, Harry's Cosmeticology, 7th Edition, George Godwin, London, 1983, pp. 92～101

〔5〕 Balsam, M.S. et al, Cosmetic Science and Technology, Vol.2, John Wiley & Son, Inc., U.S.A., 1972, pp. 503～519

〔6〕 Williams, D.F. et al, Chemistry and Technology of the Cosmetics and Toiletries Industry, Blackie Academic & Professional, London, 1992, pp.283～293

〔7〕 Rau, A.H. et al, Efferrescent Bath Tablet Formulation Technology, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.12, 55～62(1992)

〔8〕 Knowlton, J. et al, Handbook of Cosmetic Science and Technology, 1st Edition, Elsevier science Publisher Ltd., Oxford, 1993, pp.233～243

〔9〕 Cosmetics & Toiletries, Vol.110, No.4, 75～87(1995), Bath and Body Treatment Formulary

〔10〕 JP 63 35,518(1988)

〔11〕 JP 63,130,526(1988)

〔12〕 JP 06,206,814(1994)

〔13〕 JP 01 09,924(1989)

〔14〕 Bath Products Formulary, Cosmetics & Toiletries, Vol.104, No.12, 81～96(1989)

〔15〕 Bath & SPA Beauty Products, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.12, 67～79(1992)

〔16〕 JP 04,321,619(1992)

〔17〕 Bath and Body Treatment Formulary, Cosmetics & Toiletries, Vol.110, No.4, 75～91(1995)

〔18〕 Brassard, M., Formulating Shower Gels, Cosmetics & Toiletries, Vol.104, No.12, 53～59 (1989)

〔19〕 Abamba, G., Shower Gels; Formulation Trends in a Global Market, Cosmetics & Toiletries, Vol.108, No.11, 83～89(1993)

〔20〕 Gel & Sticks Formulary, Cosmetics & Toiletries, Vol.108, No.7, 71～85(1993)

〔21〕 Derato, S.,郭俊旺译,《化妆品用水溶性植物提取物》,见《日用化学工业译丛》,1988 (1),32～54页.

〔22〕 Proserpio, G.et al,刘建栋译,《用于浴制品的植物成分衍生物》,见《日用化学工业译丛》,1987(3),57～58页。

〔23〕 Scher, S.K., Botanicals－Myth and Reality, Cosmetics & Toiletries, Vol.106, No.6, 65～76(1991)

〔24〕 Dweck, A.C., Natural Eatracts and Herbal Oil, Concentrated Benefits for the Skin, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.5, 88～97(1992)

〔25〕 Fox, C., Advances in Cosmetic Science and Technology Ⅱ. Topical Bioactive Materials, Vol.109, No.9, 83～114(1994)

〔26〕 Schiffman, S.S. et al, New Frontiers in Fragrance Use, Cosmetics & Toiletries, Vol.106, No.6, 39～45(1991)
〔27〕 Stephan, J.S., Aroma－Chology: A Status Review, Cosmetics & Toiletries, Vol.109, No. 10, 83～101(1994)
〔28〕 Lambrids, G.C., The Formulation of Bath Powder, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No. 12, 45～47(1992)

第五章　止汗剂和除臭剂

止汗剂(Antisperspirant)和除臭剂(Deodorants)是用来去除或减轻人身汗分泌物的臭味，或者用来防止这种臭味产生的化妆品。由于止汗剂和除臭剂都是施于皮肤上，故将其列为护肤类制品，但从它们的功能考虑，也可列为个人卫生护理品。

在美国，止汗剂和除臭剂市场销售额居个人护理品的第三位，1992年达14亿美元，其中止汗剂约占80%、除臭剂约占20%。在欧洲也有类似的情况，英国消费者常常是不区分止汗剂和除臭剂。在欧洲大陆，不少人也存在一些误解，认为止汗剂是防止出汗，有碍身体健康，这样影响到止汗剂的流行;德国、意大利和法国较流行除臭剂。美国和英国流行止汗剂。在日本和东南亚地区，近年来，也开始流行这两类产品。我国由于化妆品工业发展较晚，民族习惯不同，这两类产品发展较慢，被列为特殊用途化妆品，必须取得批准文号后方可生产，对其发展也有一定的影响。随着商品经济的发展，社会交往活动增加，生活水平的提高，个人卫生和环境卫生的改变，止汗剂和除臭剂也会不断地发展。

止汗剂主要的使用目的是为减少人体汗的分泌，特别是腋下的汗泌。由于止汗剂的作用影响到人体器官及其功能。美国FDA将止汗剂列为OTC药品，即需医生处方才可购买的药品。除臭剂主要的使用目的是减轻或掩盖令人不快的体臭，它没有考虑到治疗的目的，也没有改变人体的功能，除臭剂被列为化妆品。在日本，没有单列止汗剂，而除臭剂列为医药部外品，功效为去狐臭、皮肤汗臭和抑汗。我国与日本相近，只列出除臭剂，并作为特殊用途化妆品管理。

第一节　出汗、体臭及其控制[1~7]

出汗是维持和控制体温的极其重要的生理学的功能。热或精神上和味觉刺激会引起出汗。人皮肤的气味和体臭主要来自汗腺和皮脂腺的分泌物及其发生变化后的产物。要除去或减轻体臭，或者防止体臭必须从抑制汗腺和皮脂腺分泌，清除或使引起体臭的成分降解、变化或吸附人手。

(一) 汗腺的结构和生理作用[1~4]

汗腺(Sweat gland)为蟠管状腺体，在皮肤内有两种汗腺: 小汗腺和大汗腺

1. 小汗腺

小汗腺(Eccrin sweat glands)遍布全身，人有200～300小汗腺，分布不均匀，手、足和腋下较多，头部多于躯干，股部多于小腿。不同种族汗腺数目也不同，高加索人多于黑人，黑人多于东方人。此外，女性的小汗腺多于男性。小汗腺的主要功能是通过皮肤出汗，水分蒸发使体温控制在37℃左右。精神方面的压力也引起小汗腺的响应，引起掌心和脚板底出汗，热的作用不会引起掌心和脚底出汗。已知在唇部、前额和鼻处会因味觉的刺激出汗，如浓烈的和辛辣的食物会引起这些部位出汗。

在正常情况下，人体小汗腺每天分泌1～2L的汗液，约每分钟6次脉冲。小汗腺分泌汗液的组成取决于分泌液通过汗管的速度，其主要组成是水，固体含量质量分数为0.3%～0.8%。固体中富含氯化钠、微量的乳酸和尿素。小汗腺分泌的汗液pH值为4.5～6.5。小汗腺结构如图3－5－1所示。

小汗腺是底端不通的长形盲管，底端呈蟠管状绕成球形，称为汗腺蟠管，此为真腺体的分泌部分，它位于真皮的网状层或皮下组织。小汗腺由分泌部的腺体、真皮内导管和表皮内导管三部分组成。通向开口端的管道经过真皮在两乳头间呈螺旋状进入表皮，并呈喇叭口样，开口于皮肤表面，管口不靠近毛囊处。腺体是由一层分泌细胞组成的管腔，分泌细胞受交感神经胆碱能神经纤维支配。腺体外绕以肌上皮细胞受肾上腺能神经纤维支配，收缩时可使汗液排出。

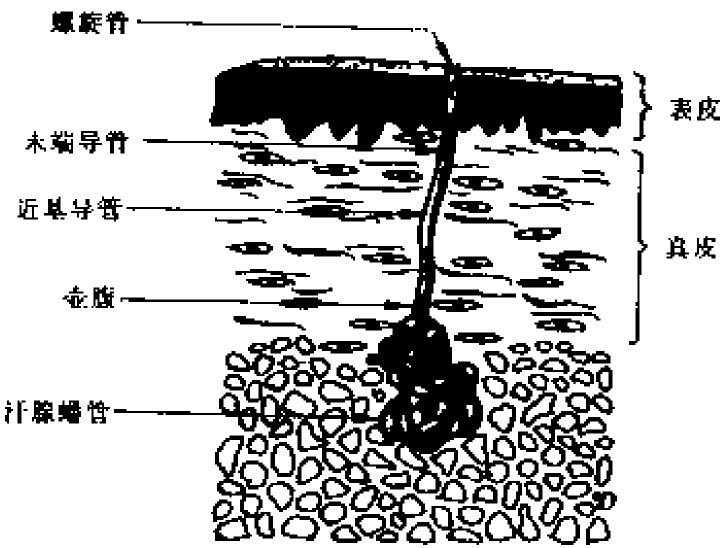


图 3－5－1 小汗腺结构

汗液产生的历程是从载体分子载带钠离子从汗腺蟠管外和内迁移开始。由于渗透压的作用水会扩散进入汗腺蟠管，稀释其中钠离子浓液。蟠管内的水量增加，使水通过壶腹进入真皮内导管。真皮内导管可渗透钠离子，不渗透水，结果钠离子可漏回真皮，回到循环中去，产生更多的汗液。由表皮导管上升的汗液，通过表皮螺旋状导管进入表皮。在腺体中钠离子浓度随出汗速度加快而增加，较少地被重新吸附。

2. 大汗腺

大汗腺(Apocrine sweat glands)与毛发、皮脂腺一起，起源于外胚层，所以，大汗腺的导管引入皮脂腺导管而进人毛囊漏斗入口上方的毛皮脂腺囊，偶有直接开口在接近毛皮脂腺的皮肤表面。大汗腺肌上皮细胞、基底膜以及导管部分的组织结构与小汗腺相同(图3－5－2)。大汗腺在人体上只见于少数部位，如腋窝、肛门生殖器部位、外耳道内变形大汗腺。大汗腺于青春期后分泌活动增加，受肾上腺能神经纤维支配，即受激素控制，情绪变化影响大汗腺的分泌，它与体温调节无关。小汗腺可快速地分泌大量的汗液，而大汗腺以较慢的速度分泌汗液，只在蟠管内形成少量的汗液，受神经控制。大汗腺出汗可比汗液分泌速度高很多，只要汗腺内空了，又会逐渐被重新充满。大汗腺分泌汗液是粘的奶样状乳浊液，含有蛋白质、脂质、碳水化合物和盐类，在毛囊出口处会呈球型液滴。

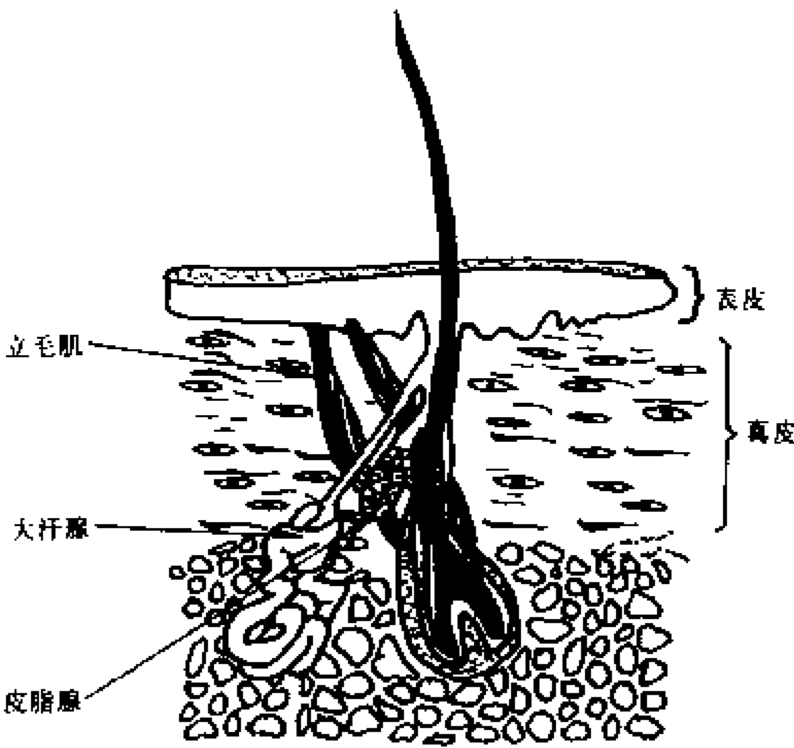


图 3－5－2 大汗腺结构

(二) 止汗剂作用的机理模型

在腋下，出汗是由于小汗腺和大汗腺的分泌作用，而且主要是小汗腺的汗液。一些化学品能抑制汗液分泌，除金属盐外，抗副交感神经和抗肾上腺激导性的药物、醇类、醛类和含单宁的制剂等都有不同程度的抑汗作用。由于毒性的副反应和法规限制，只有少数几种铝盐和锆盐较为常用。有关其作用机理模型还不很清楚，目前较为学者们接受的有下列五种机理模型：

1. 角蛋白栓塞理论

铝或锆离子与角蛋白的COOH基团结合，其生成物成环状，封闭汗腺导管，抑制汗液分泌。

2. 渗漏袜筒理论

金属盐改变汗腺导管对水的渗透性，这样汗液渗透至真皮组织内，而不进入皮肤的表面。金属盐类作用下，汗腺导管有如渗漏袜筒。

3. 神经学理论

金属离子的存在，停止输入汗腺的神经信号，使出汗减少。

4. 电势理论

金属离子的存在，在皮肤表面产生强的正电荷，因而，反转了汗腺导管的极性，改变了汗流的方向。

5. 表面密封理论

活性盐类形成完全惰性凝胶，进一步形成吸留性密封，抑制汗流。

以上各种抑汗机理模型，都有一些实验根据，详细说明可参看有关文献[1,2,4]。

(三) 体臭的成因和抑制方法

根据产生体臭的部位，人的体臭可分成：头皮、口腔、足、阴道和腋窝等臭味。人体臭的生成是皮肤上的微生物与人体三种腺体(小汗腺、皮脂腺和大汗腺)分泌的有机物相互作用产生的、小的挥发性分子引起的。一般除臭剂主要是用于除腋下体臭。近年来，皮肤生理学家利用现代化分析手段(如GC/MS、TLC、ICP－ES)对分泌物和体臭气味进行分析，进行对比的体外培养试验，探索腋下体臭的来源。

1. 大汗腺分泌物的组成

小汗腺直接开口于皮肤表面，而来自皮脂腺和大汗腺的分泌物是通过毛囊到达皮肤表面。小汗腺分泌物提供细菌生长所需的潮气；脂质、和特定链长的脂肪酸是来自皮脂腺分泌物，这类分泌物可促进棒状杆菌的生长。因此，体臭的出现起关键作用的是大汗腺分泌物提供的培养基。

对大汗腺分泌物的薄层色谱和色谱－质谱联用的分析结果表明，分泌物含有脂质、胆甾醇和C_{19}雄性激素类甾醇。尽管在收集样品时可能混有皮脂腺的分泌物，但其中胆甾醇的含量远高于由皮脂腺和表皮脂质分泌物(表3－5－1)，这说明大汗腺分泌物富含胆甾醇。腋窝中一种细菌——表皮葡萄球菌在腋下分泌物pH条件下(pH6～8.5)，可有效地使三甘油酯水解，产生的脂肪酸使胆甾醇酯化形成胆甾醇酯。组织化学的研究也表明，大汗腺分泌的细胞中含有胆甾醇和胆甾醇酯。

表 3-5-1　大汗腺分泌物、腋下汗液和皮脂的脂质和胆甾醇组成的比较[8]

	质量分数w/%			
	腺体分泌物		皮肤表面提取物	
	大汗腺①	皮脂腺②	腋窝	面部
胆甾醇	76.2	3.4	8.9	1.5
胆甾醇酯	0.9③	21.8	8.8	3.0
蜡酯	3.6③		21.2	26.0
角鲨烯	0.2③	19.0	13.4	12.0
三甘油酯和脂肪酸	19.2	55.9	47.4	57.5
总脂质量	20μg/μL	—	60μg/cm²	100μg/cm²

注: ① 用肾上腺素激素后，在皮肤表皮收集分泌物
② 用皮脂腺微解剖法采集样品
③ 可能有来自皮脂腺的沾污物

薄层色谱、色谱－质谱和示踪原子法的分析结果表明，大汗腺分泌物含有：胆甾醇、雄(甾)酮、3β－羟雄－5－烯－17－酮(也称去氢表雄酮，DHA)，腋下汗腺含有：雄(甾)－4－烯－3,17－二酮、DHA、孕(甾)－5－烯－3β－醇－20－酮、雄(甾)－16－烯－3α－醇、雄(甾)－16－烯－3－酮、雄(甾)－5,16－二烯－3α－醇、雄(甾)－4,16－二烯－3－酮。

此外，大汗腺分泌物还含有质量分数约10%的蛋白质，文献报道还存在一些酶：β－葡糖苷酸酶、3－羟类甾醇脱氢酶、5α－还原酶、酯酶和溶菌酶等。

2. 腋下细菌的新陈代谢

大汗腺和小汗腺分泌物是低气味或无气味的，这些分泌物到达腋窝的皮肤表面，由于细菌的存在，使其中的一些有机物降解，产生体臭。一些营养物，在合适的环境温度和湿度下，为细菌生长提供良好的介质和环境，促成体臭产生。近年来，一些研究结果已证实，腋窝存在的一些特定的细菌，如亲脂性假白喉菌和细菌属，在分泌液的体外培养或活体试验时，都产生特殊的气味。例如，当表皮葡萄球菌在大汗腺分泌液中培养时，产生汗臭；而腋下假白喉菌则产生刺鼻/尿臭。由腋下分离出来的菌群，用大汗腺分泌物培养，主要产生异戊酸，其气味相应于汗臭。假白喉菌的培养液有更浓的刺鼻气味，气味与雄(甾)－16－烯相似，但仪器分析结果还未能证实其存在。然而，这可能是其气味的阈值很低，嗅觉可感知，但仪器却测定不出来。两种菌类的相对含量，因人而异，特别是性别不同对其影响较大，如男性，腋下菌群假白喉菌占优势(相应雄(甾)烯酮含量低)。

腋下体臭的产生包含细菌的作用，因而，了解腋下细菌如何将无臭的类甾醇转变为有臭味的类甾醇（雄烯类）是很重要的。腋下分泌物和其中分离出的菌群的体外培养，GC/MS和示踪原子免疫评估(RIA)结果表明，大汗腺分泌出雄(甾)－16－烯的衍生物，并在细菌作用下转变为具有明显臭味的类甾醇。

3. 体臭的成因

近年来，对体臭成因的探索有一些新发展。Froebe[9]和Kanda[10]等人认为特征的腋下体臭主要是异戊酸和挥发性的类甾醇类化合物(如雄(甾)烯酮、雄(甾)二烯酮和雄(甾)烯醇)的气味。GC/MS和GC/FTIR的测定结果证实，腋下体臭是由C_6～C_{11}直链或支链和不

饱和脂肪酸引起的，3－甲基－2－己烯酸是腋下体臭关键的组分，异戊酸是脚臭的主要组分。

体外培养对比试验结果已证明，发汗臭味或山羊臭(类山羊臭)是意味着异戊酸的存在，产生异戊酸的前体还不清楚。相应于羊肉膻味的山羊臭味的特征是4－2基辛酸的存在。4－乙基辛酸的嗅觉阈值很低，为1.8/10亿，异戊酸为$1/10^6$。发汗体臭主要是由短链脂肪酸引起的。短链的脂肪酸具有浓烈臭味，但其盐类(Zn,Ca,Mg盐)无臭或低臭，因此，可利用一些金属氧化物(如ZnO,CaO,MgO等)抑制其臭味。目前，已利用ZnO和ZnO覆盖的尼龙粉作为除臭剂的组分[10]。柠檬酸三乙酯也可用作除臭组分，在细菌脂质酶和酯酶的作用下，水解生成柠檬酸，使pH呈酸性，降低了表皮葡萄球菌对三甘油酯的酯解作用，也可能影响类甾醇的反应。

腋下假白喉菌可能具有使孕(甾)烯醇酮代谢代为雄(甾)－16－烯类化合物，引起刺鼻的尿气味。这类带有浓烈气味的挥发性类甾醇也是腋下体臭的组分。

综上所述，腋下体臭至少是由含四种雄(甾)－16－烯类、异戊酸、3－甲基－2－己烯酸的物质所构成，形成麝香、尿和汗臭及其混合的气味。细菌存在对体臭的产生有重要的作用。尽管对体臭的成因还不很清楚，但上述初步的结论，提供了选择除臭剂有效组分的理论依据。

4. 体臭的抑制和防止

本世纪以来，化妆品化学家致力于寻找新的更有效的除臭剂组分，尝试用各种的办法改善、减少或除去和防止体臭。体臭的抑制和防止方法有如下三大类:

(1) 气味的改善和除臭香水

最流行的除臭办法是用香精掩盖体臭。在香精或香水中添加各种物质排除或掩盖体臭。

① 气味的改善　包括将恶臭改变为愉快的气味，或将气味的强度降低至可接受的水平。

掩盖味(Masking)和添加气味(Reodorization)包括用气味愉快的香精简单地压倒恶臭，或者利用现代配香技术，设计除臭香精，使恶臭的组分、体臭和香精气味混合、结合成愉快的气味。一些萜烯(如α－紫罗酮、α－甲基紫罗酮、柠醛、甲酸香叶酯和乙酸香叶酯)有增强口腔除臭剂的臭味掩盖作用，这类重新添加气味的添加剂的用量质量分数约为$1/10^5$～2000。主要要求有高的掩盖能力和良好的挥发性。

气味的抑制作用是两种或两种以上有气味的物质的混合，产生的气味比单独存在时的气味低。这方法也可用于抑制臭味。

② 气味钝化作用　有些物质可暂时使鼻子的嗅觉钝化，例如含有类黄酮的一些植物对感观接收器有抑制作用。

③ 气味的吸收作用(除臭香精Deo－Fragrance)

利用Raoult定律的原理，添加某些组分使产生气味的组分的蒸汽压下降。

④ 生物化学作用　皮肤上的不饱和化合物，在脂质过氧化酯作用下也会出现体臭。抗氧剂的存在可抑制过氧化物生成的生物化学过程。

⑤ 杀菌香精　有些香精不仅能掩盖臭味，而且可通过其杀菌作用使臭气不会出现。

Morris等人已筛选出521芳香化合物具有很好的杀菌能力，其杀菌能力为一般香皂杀菌剂的100～1000倍。这类芳香化合物适用于配制除臭香水或除臭剂加香。

(2) 气味的减少或除去

除去体臭最简单的方法是用药皂和水经常沐浴。保持个人卫生是减少或除去体臭的基础。

① 化学除臭　最早的化学除臭剂是用碳酸氢钠和钾，两者中和短链的脂肪酸，使之成为无臭或低臭的盐类。甘氨酸锌、$Zn(OH)_2$和ZnO也有除臭作用。一种商品名为Grillocin(蓖麻酸锌、三乙醇胺、树脂酸锌、异硬脂酸、二聚丙二醇、乳酸钠混合物)的除臭剂，属于一种臭味吸收剂，它们是通过形成笼式包合物吸收臭味分子的。

② 臭味吸附剂　臭味吸附剂主要是通过物理吸附作用除臭。这主要包括有阳离子和阴离子交换树脂、铝和钾的复合硫酸盐、2－萘酚酸二丁酰胺、异壬酰基－2－甲基－γ－氨基丁酸酐等。最近，还应用聚羧酸锌和镁盐、分子筛[13]等。

(3) 防止臭气的产生

如前所述，引起腋下体臭的细菌主要是表皮葡萄球菌和亲脂性假白喉菌，利用各种杀菌剂抑制这类菌群的生长，可防止体臭形成。

上述各种抑制和防止体臭的方法，最有商业价值的方法是使用抗菌剂防止体臭的形成。一些新的除臭剂组分也在不断地被发现，如用于使异戊酸转变为异戊酸盐的氧化锌、ZnO－尼龙粉、分子筛等。

第二节　止汗剂概述[14]

一、止汗剂发展现状和有关法规

止汗剂和除臭剂是化妆品中剂型和包装类型最多样化的一类制品。其中包括：棒状(固态)、合装、气雾剂、手按泵喷剂、软管装、软瓶、膏霜型、带滚球(Roll－ons)、棒状(液态)、挤压泵式和带毛刷配件的包装。表3－5－2列出1992年美国止汗剂和除臭剂各类剂型所占的市场份额。

表 3-5-2　美国止汗剂和除臭剂市场组成(1992年，总销售为14亿美元)[15]

止汗剂				除臭剂	
棒状	带滚球	气雾剂	泵/其他	棒状	气雾剂
38%	22%	18%	4%	14%	4%

在美国，止汗剂列为OTC药品，1978年，由美国FDA公布建议法规(Proposed Rule)，对止汗剂健康和安全、有效性、试验方法和标签模式等方面都提出要求。1982年8月进行修订，以试验性最终专论(TFM)形式公布，作为最后修订的基础，对制造止汗剂的厂家有一定的约束力。我国没有明确止汗剂归属，一般是作为除臭剂处理，但对其没有具体明确的规定。美国OTC试验性最终专论的一些规定有一定参考价值。表3－5－3列出美国OTC委员会评论的止汗剂活性成分的清单和分类。

表 3-5-3　　美国OTC委员会止汗剂活性成分清单和分类

活性成分	非气雾剂	气雾剂
氯化羟铝	Ⅰ	Ⅰ
氯化羟铝(ACH)		
二氯化羟铝(ADCH)		
倍半氯化羟铝(ASCH)		
氯化羟铝PG		
倍半氯化羟铝PG		
二氯化羟铝PG		
氯化羟铝PEG		
二氯化羟铝PEG		
倍半氯化羟铝PEG		
氯化羟锆铝(AZH)	Ⅰ	Ⅱ(S)
三氯化羟锆铝		
四氯化羟锆铝		
五氯化羟锆铝		
八氯化羟锆铝		
三氯化羟锆铝甘氨酸		
四氯化羟锆铝甘氨酸(AZG)		
五氯化羟锆铝甘氨酸		
八氯化羟锆铝甘氨酸		
溴化羟铝	Ⅱ(S,E)	Ⅱ(S,E)
氯化铝(≤15%水溶液)	Ⅰ	Ⅲ(S)
氯化铝(醇溶液)	Ⅱ(S)	Ⅱ(S)
硫酸铝	Ⅲ(S,E)	Ⅲ(S,E)
*缓冲硫酸铝(乳酸铝钠)	Ⅰ	Ⅲ(S)
钾明矾	Ⅲ(S,E)	Ⅲ(S,E)
氯化羟基乳酸铝钠	Ⅲ(E)	Ⅲ(S,E)

注：S＝安全性，(S)表示安全未确认；E－有效性，(E)表示有效性未确认；PG＝丙二醇；PEG＝聚乙二醇。氯化羟铝在无水基质最大质量分数为25%；Al/Zr在无水基质中最大的质量分数为20%

*质量分数8%，在无水基质中最大的质量分数为8%

关于止汗剂活性组分分类、定义、标准和标签说明有明确的规定(表3－5－4)。

表 3-5-4　　美国OTC评论有关止汗剂分类、定义和标签说明的规定[14]

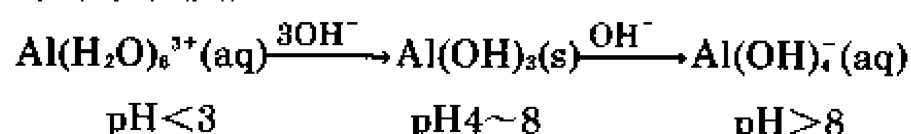
分类	定义和标准	标签说明
Ⅰ	一般认定该类止汗剂药品是安全和有效的。不可贴上不合适、夸大的标签	标签：减少(reduces)，或降低(decreases)，或减低(diminishes)，或减轻(lessens)腋下潮湿(dampness)，或出汗(perspiration)，或湿气(wetness) 用法说明：只用于腋下 注意事项：不可用于破损皮肤，如出现疹和刺激作用，停止使用
Ⅱ	一般不认定该类止汗剂药品是安全和有效的。不可贴上不合适、夸大的标签	标签：不批准使用"极强"(Extra strength)，"极有效"(Extra effective)，或任何比较级的声明。考虑使用与Ⅰ类不同的描述性术语
气雾剂制品标签说明：为了避免这类产品误用，FDA要求标签附加　注意事项："避免过量吸入"		

二、止汗剂中的活性物

现今，市售的止汗剂主要以铝(Ⅲ)的无机盐为止汗活性物。表3－5－4列出大多数止汗剂用的铝盐。这些铝盐可分成四类。

1. 简单的铝盐

简单的铝盐包括$AlCl_3$, $6H_2O$, $Al_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$等。铝盐在水溶液中，随着pH值的不同，存在下列的中和反应：



$$Al(H_2O)_6^{3+}(aq) \xrightarrow{3OH^-} Al(OH)_3(s) \xrightarrow{OH^-} Al(OH)_4^-(aq)$$

pH<3　　　　pH4～8　　　　pH>8

铝盐除具有抑汗作用外，还有杀菌和抑菌性质，所以，它被广泛的用于止汗剂和除臭剂。简单的铝盐易水解，溶液呈较高的酸性，对衣服和皮肤都有较大的影响。酸性铝盐由皮肤传移至衣服上，常会使衣服纤维强度下降，对纤维有危害作用；在皮肤上残留，引起皮肤刺激作用。此外，使用浓度较大时，易析出结晶。虽然添加尿素和其他可溶性氨基化合物可减少其对衣服的沾污，但效果总是不够满意。现今简单的铝盐已较少的应用于止汗剂。

2. 氯化羟铝

氯化羟铝是一组碱式铝盐，实验式为$Al_2(OH)_m(X)_n$，$m+n=6$。市售的氯化羟铝实际上主要是三类氯化羟铝，其安全性和有效性已被美国OTC评论认可(表3－5－5)，这类碱式铝盐的水溶液是很复杂的体系，含有可变组成的高聚、低聚、二聚和单核的形式。在给定Al/Cl比条件下、Al^{3+}离子水解可表示如下：



$$Al(H_2O)_6^{3+} + mOH^- + nCl^- \longrightarrow Al_2(OH)_m(Cl)_n$$

Fitzgerald[1]详细地评述了铝水解络合物的化学。其反应机理远比上述复杂，有兴趣和需要的读者可参阅有关文献。

表 3－5－5　　氯化羟铝样品的比率范围的比较[14]

通用名	化学名和实验式(缩写)	Al : Cl
5/6碱	氯化羟铝(ACH)	2 : 1
(5/6Basic)	$Al_2(OH)_5Cl \cdot xH_2O$	比值范围：2.1>Al/Cl>1.9
3/4碱	倍半氯化羟铝(ASCH)	1.33 : 1
(3/4Basic)	$Al_2(OH)_{4.5}Cl_{1.5} \cdot xH_2O$	比值范围：1.9>Al/Cl>1.25
2/3碱	二氯化羟铝(ADCH)	1 : 1
2/3(Basic)	$Al_2(OH)_4Cl_2 \cdot xH_2O$	比值范围：1.25>Al/Cl>0.9

注：表中情况适用于含丙二醇和聚乙二醇的样品

这类部分水解的铝盐络合物，往往呈胶态水溶液，可分散于溶液中，呈弱酸性，保持其止汗活性，对皮肤的刺激性和衣服的沾污及损伤较少，因此，它成为市售最流行的止汗剂活性物。

3. 氯化羟锆铝

氯化羟锆铝是一种复合止汗剂盐。美国FDA－OTC专论评述这类复合的止汗剂盐类(表3－5－6)。一般还含有可变数量的甘氨酸。

表 3-5-6　　氯化羟锆铝样品比率范围的比较[14]

化学名和实验式	Al/Zr范围	总金属/氯化物范围
四氯化羟锆铝 $Al_{3.6}Zr(OH)_{11.6}Cl_{3.2}H_2O$	2.0≤Al/Zr<0.6	1.5≥比值≥0.9
三氯化羟锆铝 $Al_{3.6}Zr(OH)_{12.4}Cl_{3.0}\cdot xH_2O$	2.0≤Al/Zr<0.6	2.1≥比值>1.5

氯化羟铝系列的吸入毒性低，在气雾剂产品中使用，可认为是安全和有效的。氯化羟锆铝系列，由于锆盐的吸入毒性可能存在，所以，在气雾剂使用时，列为Ⅱ类止汗剂活性物，其安全性有待确认。

第三节　止汗剂各论

一、棒状止汗剂[15~17]

棒状止汗剂(Antiperspirant　sticks)是美国市场最流行的一种止汗剂(表3－5－2)。棒状止汗剂是由蜡状基质和止汗活性物组成，微细氯化羟铝、润滑剂和其他功能添加剂均匀分散于作为载体的基质内，形成可在室温下定型成棒的制品。棒状止汗剂实质上是无水悬浮体(Suspension)或悬胶体(Suspensoid)。

(一) 棒状止汗剂的质量要求

优质的棒状止汗剂应具备如下的特性：

① 氯化羟铝粒子大小均匀，并均匀分散于蜡状基质，其凝固点合适，室温下易成棒状，稳定性好，达到要求的货架寿命。

② 使用时，易于铺展在皮肤上，具有一定的凝胶强度，但又润滑不感到粘滞。

③ 在衣服上的残留膜容易洗净。

④ 不刺激皮肤，可安全使用。

⑤ 加工过程较简单，易加工成型，制成的产品外观诱人。

(二) 配方组成

棒状止汗剂主要是由止汗活性剂、胶凝剂、润滑剂和其他功能添加剂组成(表3－5－7)。

表 3-5-7　　无水悬胶型止汗棒配方组成

结构成分	主要功能	代表性原料
止汗活性物	止汗	氯化羟铝、氯化羟锆铝、氯化羟锆铝－甘氨酸，其用量质量分数为15％～25％
胶凝剂	胶凝作用	硬脂醇、氢化蓖麻油、PEG－5双硬脂酸酯、硬脂酸单甘油酯、PEG－100硬脂酸酯、硬脂酰胺MEA、硬脂酸、地蜡、合成蜡、聚乙烯、低相对分子质量聚乙烯－乙烯共聚物、甘油三山嵛酸酯、十六醇、二十二烷醇、二苯甲醛单山梨醇乙缩醛

续表

结构成分	主要功能	代表性原料
润滑剂	润滑作用	环状二甲基硅氧环、PPG－14丁基醚
	肋胶凝作用	二甲基硅氧烷、二异丙醇己二酸酯、异十六醇亚油基硬脂酸酯、C_{12-15}醇苯甲酸酯、己二酸二辛酯
其他添加剂	杀菌作用	三氯二苯脲、二氯苯氧氯酚
	悬浮作用	烟雾法二氧化硅、淀粉
	增白作用	二氧化钛、滑石粉
	赋香作用	香精
	愈合作用	尿囊素、多糖
	微囊化	环糊精

1. 胶凝剂

胶凝剂是熔点为37～65℃的蜡状物质。硬肪醇仍然是无水悬浮棒状止汗剂最常用的胶凝剂/固化剂。各种其他脂肪醇可单独使用，或与硬脂醇配伍使用。表3－5－7所列的胶凝剂，多数是多功能的，如具有润滑作用和表面活性剂的作用。一些具有表面活性剂的胶凝剂的存在有助于改变基质的均匀性、使用时和用后的肤感，使留在衣服上的残迹易清洗。最常用的胶凝剂－表面活性剂－润滑剂包括失水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯醇醚、PEG－25乙二醇硬脂酸酯、聚氧乙烯硬脂酸酯。

Chang[18]利用低相对分子质量聚乙烯和乙烯共聚物来改善棒状止汗剂的性能，它能提高粘度，使粘度随温度变化平稳；使止汗活性物分布均匀，提高蜡相的软化点，增加产品的稳定性；使其中挥发性组分蒸发速度变慢，延长其货架寿命；改善产品外观和使用肤感。

Jungermann[19]评述了以二苯甲醛单山梨(糖)醇乙缩醛(DBMSA)为胶凝剂，添加小的极性有机物如吗啉、2－吡咯烷酮、乙酰胺MEA、丁内酯等能改善加工过程；添加硫酸镁、乙酸锌、氧化锌和六亚甲基四胺等作为缓冲剂；添加N－(2－羟乙基)乙酰胺作为凝胶稳定剂[19]能制备性能稳定的透明棒状止汗剂。以DMBSA为胶凝剂的专利也不断地出现，如DMBSA－脂肪醇体系[20]、DMBSA－二甲基异山梨(糖)酸酐体系[21]、DMBSA含氟衍生物[22]、DMBSA－二甲基硅氧烷体系[23]、DMBSA－乳酰胺单乙醇酰胺或N－甲基吡咯烷酮[24]和其他含DMBSA体系[25]。

2. 润滑剂

环状二甲基硅氧烷是悬胶型棒状止汗剂常用的润滑剂/溶剂。环状二甲基硅氧烷挥发性，可使产品外观更诱人，使用时和用后感柔软而干爽。表3－5－7所列的润滑剂有很好的润滑作用，对改善止汗剂使用性能也都有贡献。

3. 其他添加剂

根据产品的要求可添加各种功能添加剂，其主要作用是杀菌、悬浮、增白或透明、加香、抗氧化等。微囊化技术也开始应用，由环糊精和多糖制成含止汗剂活性物或香精的微囊，在涂于皮肤后，体温、摩擦或身体的潮气能使微囊破裂，活性物或香精则留在皮肤上，可提高产品的功效。

(三) 配方实例

配方3-5-1　　透明棒状止汗剂[19](质量分数/%)

	1	2		1	2
1,3-丁二醇	20.0	30.0	乙酰胺MEA	—	5.0
2,4-二羟基-2-甲基戊烷	10.0	0.0	环状二甲基硅氧烷	5.0	—
			硬脂酸	0.5	—
乙醇(无水)	49.9	46.5	羟丙基纤维素	0.2	-
硬脂醇醚-100	1.0	—	六亚甲基四胺	0.1	—
DBMSA	3.0	3.0	乙酸锌	0.3	-
氯化羟铝	10.0	15.0	氧化锌	--	0.5

配方3-5-2　　棒状止汗剂[24](质量分数/%)

氯化羟铝	20.00	PPG-14丁醚	2.50
环状挥发性二甲基硅氧烷	50.00	氢化蓖麻油	2.00
硬脂醇	17.50	香精	0.50
滑石粉	7.50		

配方3-5-3　　棒状止汗剂[26](质量分数/%)

丙二醇	59.35	甘油-7苯甲酸酯	1.50
四氯羟锆铝-甘氨酸-丙二醇复合物	12.00	PPG-3异硬脂醇醚-9	1.50
氢氧化钠	0.90	PPG-3肉豆蔻醚	3.00
DBMSA	2.50	香精	0.50
甘油	0.75	着色剂(FD&C blue #1)	适量
二聚丙二醇	18.00		

二、滚球式止汗剂

滚球式止汗剂(Roll-on)是最流行的一种止汗剂剂型(表3-5-2)。这类止汗剂的优点是使用和剂量控制方便，不需要使用手指，只要把高粘度的液体或乳液涂于腋下，它不会滴至其它地方。这类止汗剂主要是采用了一个设计精致、带滚球的盖塞。滚球一转动，其表面上就会有一层薄而均匀的液体产生，当它与皮肤接触时，便转移至皮肤上。其内容物为粘液体或乳液，它有两种类型：无水悬浮液和含水乳液。乳液型的基质肤感较好，受顾客喜爱。

(一) 无水悬浮型滚球式止汗剂

这类止汗剂的组成与棒状止汗剂的组成相似，所不同的是这类止汗剂为中型粘度的液体，它含有较少的高熔点的蜡和醇类。

1. 配方组成

无水悬浮型滚球式止汗剂的配方组成如表3－5－8所示。基质中使用二氧化硅、硅酸铝镁、膨润土、水辉石和季铵化粘土类等作为增稠剂，以调节粘度，减少微细粉末状止汗剂活性物的聚集，保证颗粒均匀分布，并可改变产品的外观。

表 3-5-8　　无水悬浮型滚球式止汗剂配方组成

结构成分	主要功能	代表性原料
胶凝剂/	胶凝和增稠	季铵－18水辉石、聚乙烯、碳酸丙烯酯、
悬浮剂	悬浮	硬脂酸甘油酯、PEG－100硬脂酸酯、
	分散	硬脂醇、氢化蓖麻油、合成蜡类
润滑剂	润滑	环状二甲基硅氧烷、PPG－14丁醚、肉豆蔻酸异丙酯、己二酸二异丙酯、己二酸二辛酯、氢化聚异丁烯、C_{12-15}醇苯甲酸酯
其它添加剂	杀菌	三氯二苯脲、二氯苯氧氯酚
	增白	滑石粉、二氧化钛
	分散，改善肤感	二氧化硅、淀粉、辛基淀粉琥珀酸铝
	伤口愈合	芦荟提取物
	赋香	香精
	微囊化	多糖、环糊精

2. 配方实例

配方3-5-4　　无水悬浮型滚球式止汗剂[27]（质量分数/%）

三氯化羟锆铝－甘氨酸(Reach AZZ－902)	20.00	挥发性二甲基硅氧烷	75.50
乙醇	1.80	香精	适量
季铵－18水辉石	2.70		

(二) 乳液型滚球式止汗剂

这类止汗剂的基质与一般乳液相近，主要是它更加着重于稳定性和粘度控制。

1. 配方组成(表3－5－9)

表 3-5-9　　乳液型滚球式止汗剂配方组成

结构成分	主要功能	代表性原料
乳化剂/增稠剂	胶凝 乳化 增稠	硅酸铝镁、季铵－18水辉石、硬脂基二甲基铵水辉石、硬脂醇醚－2、硬脂醇醚－20、月桂醇醚－4、月桂醇醚－23、PPG－11硬脂醚、PPG－15硬脂醚、硬脂酸甘油酯、十六醇、二硬脂酸铝、吐温－20、月桂酸、PEG－20甲基葡糖倍半硬脂酸酯
润滑剂	润滑	环状二甲基硅氧烷、己二酸二异丙酯、肉豆蔻酸异丙酯、棕榈酸异丙酯、邻苯二甲酸二丁酯、棕榈酸辛酯、己二酸二辛酯、C_{12-15}醇苯甲酸酯、甲基葡糖倍半硬脂酸酯
保湿剂	保湿	甘油、丙二醇、聚氧乙烯－10甲基葡糖
其它	防腐	对羟基苯甲酸甲酯和丙酯、咪唑烷基脲
	抗氧化	BHT、BHA、α－生育酚
	螯合	EDTA－Na_4
	缓冲，调理	甘氨酸
	增白	TiO_2
	赋香	香精
	杀菌	乙醇、季铵盐、三氯二苯脲、二氯苯氧氯酚

2. 配方实例

配方3-5-5　　乳液型滚球式止汗剂[17](质量分数/%)

组分A	环状二甲基硅氧烷(Dow Corning 344)	20.00
	环状二甲基硅氧烷、二甲基硅氧烷聚醚(Dow Corning 3225C)	10.00
组分B	四氯化羟锆铝-甘氨酸(35%水溶液)	58.00
	去离子水	3.30
	丙二醇	8.70

配方3-5-6　　乳液型滚球式止汗剂[27](质量分数/%)

组分A	硅酸铝镁(Veegum HV)	1.00
	去离子水	49.60
	羟丙基甲基纤维素	0.40
组分B	乙醇(95%)	8.00
	环状二甲基硅氧硅	3.00
	PPG-15硬脂醇醚	1.00
	油醇醚-10	1.00
组分C	氯化羟铝(50%)	36.00
组分D	防腐剂、着色剂、香精	适量

三、止 汗 喷 剂

止汗喷剂(Antiperspirant　sprays)包括气雾剂型和手按泵型喷剂，它也是较流行的一类止汗剂。这类止汗剂携带方便，使用时不需用手涂抹和接触皮肤，剂量控制容易。70年代初，气雾剂型止汗喷剂很流行，后来，不断地发现一些缺点和环保的要求，使这类产品日渐下降。从环境保护和安全的角度看，含氟的碳氢化合物对臭氧层的破坏，法规上对挥发性有机化合物(VOC)用量的限制，含锆的止汗剂活性物吸入对人体健康的影响等问题的存在。从包装容器方面考虑，气雾剂铝制容器的腐蚀，悬浮止汗剂活性剂聚结和结晶对阀门堵塞等问题的存在。虽然，这些问题已不同程度的得到解决，但仍然对这类产品的发展有较大的影响。

(一) 配方组成

止汗喷剂要求雾化分散，这需要使用很细而均匀的氯化羟铝的粉末，例如要求其90%以上的颗粒为10μm左右。这对止汗功能和雾化作用都有利。适当的粘度、添加小量乙醇也可改善雾化状况。止汗喷剂基质配方见表3-5-10。

表 3-5-10　　止汗喷剂基质配方组成

结构成分	主要功能	代表性原料
增稠剂/粘度控制悬浮剂	粘度控制 悬浮	硬脂基三甲基季铵-水辉石、季铵-18水辉石、季铵-18膨润土、丙烯碳酸酯
润滑剂	润滑	环状二甲基硅氧烷、硬脂酸异丙酯、IPM、IPP、己二酸二异丙酯、棕榈酸辛酯、邻苯二甲酸二丁酯、二甲基硅氧烷、己二酸二辛酯、六甲基二硅氧烷

续表

结构成分	主要功能	代表性原料
其他	溶剂,雾化	乙醇
	愈合	尿素
	调理	油醇醚-3-磷酸酯
	赋香	香精
	推进剂	丙烷-丁烷(LPG)

(二) 配方实例

配方3-5-7　　气雾剂型止汗剂[27](质量分数/%)

组分A	环状二甲基硅氧烷(Abil B 8839)	7.00
	十六醇二甲基硅氧烷(Abil Wax 9801)	0.50
	肉豆蔻酸异丙酯	0.50
组分B	二氧化硅(烟雾法制品)	0.50
组分C	氯化羟铝	6.50
组分D	异丁烷-丙烷	85.00

配方3-5-8　　气雾型止汗剂[27](质量分数/%)

丙酸肉豆蔻酯(Lonzest 143-S)	64.00	二氧化硅	3.00
氯化羟铝(微细粉体)	33.0	基质/推进剂-25/75	

配方3-5-9　　泵式止汗喷剂[17](质量分数/%)

组分A	环状二甲基硅氧烷(Dow Corning 244)	7.00
	环状二甲基硅氧烷,二甲基烷氧烷-聚醚 (Dow Corning 3225C)	10.00
组分B	氯化羟铝(50%水溶液)	50.00
	去离子水	17.00
	丙二醇	16.00

第四节　止汗剂香精的选择

止汗剂(含除臭剂)使用的香精的选择是直接影响到其质量和消费者接受程度的重要问题。Raymond[28]和Geria[29]等人评述了止汗剂和除臭剂加香对产品稳定性的影响及其发展趋势。

(一) 香精组分和稳定性

止汗剂活性物有较低的pH值(4~5),这可能引起香精中组分的变化。香精含量质量分数为1%~2%,它主要的作用是掩盖基质的气味和释放出诱人的香气。最常用的香精有辛辣、东方型、青葱、木香、薄荷、柠檬醛、花香、草香和酸橙等香型。

香精是天然或合成香料构或的复杂的混合物,主要含有天然油、醛类、醇类、酚类、酯

类、醚类、酮类和腈类的化合物。止汗剂中铝盐浓度较大，增加了盐类和香精组分之间的反应，在产品的pH值范围内或在活性物存在时的催化反应，会使香精中一些组分不稳定和降解；容器壁也影响香精的稳定性，香精会迁移进入容器壁，对聚乙烯有增塑作用。因此，在选用香精时，应考虑到产品容器的作用和香精的稳定性。必须通过试验，评估其货架寿命。

饱和醛类组分最稳定，它构成止汗剂常用香精的清新和青葱的头香。不饱和的醛类组分不稳定，它会经历变化，常常转变为相应的腈类，腈更稳定，一般它保留醛类的气味。

饱和伯醇和仲醇组分十分稳定，一些容易变化的不饱和醇类组分，如里哪醇和香叶醇等在酸性条件下，会发生脱水和环化反应，使香精气味改变。

酚类的组分倾向于与金属形成络合物，它能引起产品变色。如果把部分的酚转变为相应的烷基醚类，其特征气味变化不大，还可克服变色的问题。

酯类的组分一般是稳定的，只有叔酯类不稳定。

醚类组分含量较高，一般比相应的醇类前体稳定，这对稳定香精有较大的作用。

酮类组分是香精中一种稳定和理想的组分。然而，一些芳香化合物，如紫罗兰酮和甲基紫罗兰酮，在大量使用时会使产品变色。

腈类组分是通常代替相应的醛类组分应用于止汗剂的理想的芳香化合物，例如柠檬腈常用来代替柠檬醛用作止汗剂香精，它可产生新鲜的柠檬气味的头香。

天然油类组分复杂，在止汗剂中使用时，容易变味和变色，应避免作为精油使用。若需使用时，必须经过认真试验和评估。

(二) 香精的用量范围

止汗剂和除臭剂的功能是止汗和除臭。它所使用的香精用量要适中，既要有较浓郁的香气，又不应因用量过多而引起对皮肤的刺激作用。Geria[29]提出了各种止汗剂和除臭剂香精用量的范围(表3－5－11)。

表 3-5-11　各种止汗剂和除臭剂推荐使用的香精用量范围(质量分数/%)

泵型止汗喷剂(不含乙醇)	0.30～0.50
泵型止汗喷剂(含乙醇)	0.20～0.30
气雾剂型止汗剂	0.10～0.25
滚球式止汗剂(水－醇体系)	0.30～0.40
滚球式止汗剂(乳液基)	0.30～1.50
棒状除臭剂(不含醇、硬脂酸钠基)	0.60～0.80
棒状除臭剂(含醇、硬脂酸钠基)	0.50～0.60
固体棒状止汗剂(天然香)	0.10～0.20
固体棒状止汗剂	0.40～0.80

(三) 影响香精气味的其他因素

1. 止汗剂的剂型

气雾剂型止汗剂多数为无水含醇的组分，铝盐和无水醇类的混合物会促进含有活性基团的香精组分的反应，醛、酯和醇类可以转变为具有不愉快气味的化合物。选择稳定的香精范围受到限制。氯化羟铝对香精的作用较少。一般应用清新、辛辣、玫瑰和薰衣草型香精。

滚球式止汗剂主要使用的香型为东方型、西普型(一种檀香型)、花香和花醛香型。一般需要添加加溶剂。油酸衍生物的加溶剂易氧化变味。痕量铁的存在对香气有较大的影响。

棒状止汗剂加香较容易，不易变质。

2. 基质组分的影响

基质组分中的脂肪酸、多元醇和表面活性剂对香精的气味影响不大。脂肪酸酯类、羊毛脂衍生物和油脂类，因它们本身的气味和分子中活性基团的存在，对香精气味均有较大的影响。

3. 影响香精气味的其它组分

一些具有酶活性抑制酶活性的化合物、气味中和剂(如蓖麻酸锌和碳酸氢钠等)、气味掩盖剂(如松香酸衍生物、取代苯乙烯、四糠醇和聚丙烯酸钠组成的混合物)对香精气味也有较大的影响。

第五节　止汗剂功效的评估

止汗剂的作用是为了减少汗液分泌。一般情况下，汗液分泌减少20％是不明显的。根据热室试验，如果使用止汗剂减少汗液的效率小于20％，这种止汗剂就不会被消费者接受。美国FDA的OTC评论专家组推荐《OTC止汗药品有效性试验指引》，并提出各类止汗剂平均出汗下降的范围(表3－5－12)，作为止汗剂估计的参考。具体临床评价方法有质量法和测湿法，有关方法的细节可参考有关文献[1]。

表 3-5-12　美国FDA的OTC止汗剂评论专家委员会提出各类止汗剂出汗下降的平均范围

剂型	出汗下降平均范围/％
气雾剂止汗剂	20～33
膏霜止汗剂	35～47
滚球式止汗剂	14～70
乳液止汗剂	28～62
液态止汗剂	15～54
棒状止汗剂	35～40

第六节　除　臭　剂

除臭剂是改善、减少、除去或防止身体体臭(主要腋下和脚)的制品。根据上述有关体臭的成因和抑制方法的讨论，以及除臭剂市场发展的情况，具有商业价值的除臭方法是利用杀菌剂抑制细菌的生长，防止体臭的形成，此外，还有化学除臭和吸附除臭，一些天然植物提取物也有除臭作用。

一、除臭剂的配方组成与配方实例

(一) 除臭剂的配方组成

除臭剂的配方组成与止汗剂的相近，其主要类型为棒状除臭剂和气雾剂型除臭剂(表3－5－2)现以棒状除臭剂为例，讨论其配方组成(表3－5－13)。

表 3-5-13　　棒状除臭剂的配方组分

结构成分	主要功能	代表性原料
除臭活性物		
杀菌剂	杀菌，抑菌	三氯二苯脲、二氯苯氧氯酚、吡啶硫酮锌、卤化水杨酰苯胺类、四甲基秋兰姆二硫化物、四溴邻甲苯酚、苯扎氯铵
化学除臭剂	使臭味分子转变成无臭或低臭盐	氧化锌、ZnO－尼龙粉、碳酸锌、蓖麻酸锌
吸附除臭剂	吸附臭气	分子筛
植物提取物除臭剂	除臭	地衣、龙胆、山金车花、滇荆芥、茶树油、鼠尾草和百里香提取物
胶凝剂	胶凝 增稠	硬脂酸钠、硬脂酸甘油酯、硬脂醇醚－100、异硬脂醇醚－2、硬脂酸、硬脂醇、十六醇、氢化蓖麻油、月桂酰胺DEA、羟乙基纤维素
保湿剂	保湿	丙二醇、甘油、山梨醇、1,3－丁二醇、1,2,6－己三醇、己二醇、二聚丙二醇
润滑剂	润滑	肉豆蔻酸异丙酯、二甲基硅氧烷－聚醚、PPG－3肉豆蔻醇醚
其他添加剂		
螯合剂	螯合重金属	EDTA－Na_4
中和剂	中和	氢氧化钠、氨基乙基丙醇
加溶剂	加溶	乙醇
收敛剂	收敛	金缕梅提取液
愈合剂	伤口愈合	芦荟提取液
香精	赋香	香精或精油

有关表3－5－13所列的抗菌剂的性能可参考第一篇第六章《杀菌剂》有关部分。

近年来，不少专利文献报道了一些新的除臭活性物和配方(表3－5－14)，反映了除臭剂的发展趋势。

表 3-5-14　　近年专利文献报道的除臭剂活性物

产品名称	主要除臭活性物	参考文献
透明棒状除臭剂	二氯苯氧氯酚(0.3%)、乙醇	[30]
气雾剂型除臭剂	二氯苯氧氯酚(0.1%)、氯化羟铝(0.2%)	[31]
棒状除臭剂	乙氧苯基丝氨酸(1%)	[32]
除臭膏	蓖麻酸锌(50%)	[33]
除臭棒	碳酸锌(6%)	[34]
除臭乳液	月桂酸甘油酸、苯甲酸	[35]
含二硫化物止汗剂	双吡啶－2,2′－二硫化物(1%)5－氯－2－(2,4－二氯苯氧基)酚	[36]
棒状除臭剂	羟甲辛吡酮酸(0.38%)	[37]

续表

产品名称	主要除臭活性物	参考文献
[illegible]式除臭剂	N－大豆烷基－N－乙基吗啉乙氧硫酸酯(0.25%)	[38]
[illegible]用除臭棒	1,2－二羟基硬脂酸(7%)	[39]
含层状金属氧化物	氯铜钒矿层型结构化合物	
滚球式止汗剂	Cu, Zn, Ti(OH)$_{12}$R$_{2n}$·H$_2$O;R为二价阴离子,$x+y=6$,$n=1\sim6$	[40]
除臭膏	N－硬脂酰谷氨酸亚铁(5%)	[41]
滚球式除臭剂	氯化羟铝,分子筛粉(5%)	[13]
腋下除臭膏	氯化羟铝,分子筛粉(5%)	[13]
棒状除臭剂	分子筛粉(20%)	[13]

注:括号内的活性物含量均为质量分数

(二) 配方实例

配方3－5－10　　含植物提取物棒状除臭剂[27](质量分数/%)

组分A	硬脂酸	8.50	龙胆提取物	0.70
	丙二醇	68.70	山金车花提取物	0.70
组分B	氢氧化钠	1.33	滇荆芥提取物	0.70
	去离子水	16.17	香精	1.70
组分C	地衣提取物	1.50		

配方3－5－11　　含植物提取物气雾剂型除臭剂[17](质量分数/%)

乙醇	26.50	丙二醇	3.00
滇荆芥提取物	2.00	香精	0.90
地衣提取物	0.90	推进剂	66.70

配方3－5－12　　含植物提取物脚臭除臭膏[17](质量分数/%)

组分A	硬脂酸甘油酯、PEG－100硬脂酸酯	8.00	组分D	茶树油	0.20
	十六醇	2.50		鼠尾草提取物	5.00
	蜂蜡、小烛树蜡、牛油树脂	1.00		百里香	3.00
	霍霍巴油	6.00		苯氧基乙醇	0.70
	肉豆蔻醇醚－3－肉豆蔻酸酯	2.00		对羟基苯甲酸甲酯·	0.20
组分B	去离子水	加至100.00		对羟基苯甲酸丙酯	0.10
组分C	奶蛋白、汉生胶	0.50		香精	适量

配方3-5-13　　居室棒状除臭剂[39](质量分数/%)

香精	8.00	失水山梨醇单硬脂酸酯	45.00
失水山梨醇单月桂酸酯	40.00	1,2-二羟基硬脂酸	7.00

配方3-5-14　　气雾剂型除臭剂[21](质量分数/%)

氯化羟铝	0.20	二氯苯氧氯酚(Triclosan)	0.10
滑石粉	5.00	失水山梨醇倍半油酸酯	0.20
二甲基聚硅氧烷	0.60	香精	0.20
肉豆蔻酸异丙酯	4.00	液化石油气(推进剂)	加至100.00

配方3-5-15　　滚球式除臭剂[13](质量分数/%)

油相	PEG-400硬脂酸酯	6.00	氯化羟铝(50%)	40.00
	丙二醇	1.00	分子筛粉(Abscents)	5.00
	聚氧丙烯-15硬脂醇醚	4.00	去离子水	42.80
水相	硅酸镁钠	1.00	季铵-15	0.20

二、除臭剂功效的评估

除臭剂功效的临床评估是一项较复杂的工作。从理论的角度看，可以用仪器(如GC)测定体臭部位的气味或测定该部位的细菌生长来评估除臭剂的功效，但结果都不十分理想。目前，对除臭剂功效的临床评估主要还是通过受过训练的专家组的嗅觉的感观评价来实现。它分为直接和间接腋下气味评估。直接腋下气味评估是由受过专门训练的专家组用鼻子闻气味，按照给定的方法和手续、强度的定标和描写、回归分析法等步骤进行。间接腋下气味评估是用硼硅玻璃试管插入腋窝收集腋臭，然后，进行感观评价。两种方法的手续相近。臭气味强度的定标和描写采用10级记分法(表3-5-15)，也可使用以异戊酸稀溶液作为参考标准的5级记分法(表3-5-16)。方法细节可参考有关文献[42~44]。

表 3-5-15　　臭气强度10级定标

记分	臭气强度定标
0	无臭气味
1	阈值臭气味
2	十分淡臭气味
3	淡臭气味
4	淡至中等臭气味
5	中等臭气味
6	稍浓臭气味
7	中等浓臭气味
8	浓臭气味
9	十分浓臭气味
10	极浓臭气味

表 3-5-16 臭气强度5级定标参比样品

记分	臭气强度	异戊酸水溶液浓度/ml·L⁻¹
0	无臭气味	0
1	淡臭气味	0.013
2	确定的臭气味	0.053
3	中等臭气味	0.22
4	浓臭气味	0.87
5	十分浓臭气味	3.57

参考文献

〔1〕 Laden, K. et al Eds, Antiperspirants and Deodorants, Marccl Dekker, Inc., New York and Basel, 1988

〔2〕 Elden, H.R., Variations on the Theme of Sweating, Cosmetics & Toiletries, Vol.104, No. 2 39~56(1989)

〔3〕 Wilkinson, J.B.eds, Harry's Cosmeticology 7th, Chemical Publishing Company, Inc., New York, 1982, pp.124~141

〔4〕 Williams, D.F. et al, Chemistry and Technology of the Cosmetics and Toiletries Industry, Blackie Academic & Professional, london New York, 1992, pp.293~301

〔5〕 Knowlton, J. Eds, Handbook of Cosmetic Science and Technology, 1st Ed, Elsevier Advanced Technology, oxford, 1993, pp.194~199

〔6〕 Mueller, W.H. et al, Antiperspirants and Deodorants, in the Chemistry and Manufacture of Cosmetics, Vol.Ⅲ, deNavarre, M.G. eds, Continental Press, 1975, pp.205~228

〔7〕 Plechner, S., Antiperspirants and Deodorants, in Cosmetic Science and Technology, Vol.Ⅱ, John Wiley & Son, Inc., U.S.A., 1972, pp373~415

〔8〕 Labows, J. et al, Prespectives on axillary oder, J.Soc. Cosmet, Chem., 34:193~202(1982)

〔9〕 Froebe, C. et al, Axillary malodor production: A new mechanism, J Soc Cosm Chem, 41, 173~185 (1990)

〔10〕 Kanda, F. etal, Quenching Short Chain Fatty Acid (SCFA) Responsible for Human Body Odors, Cosmetic & Toiletries, Vol.108. No.11, 67~72(1993)

〔11〕 US 4,743,444 (1988)

〔12〕 Morris, J.A. et al, Antimicrobial activity of aroma chemicals and essential oils, J.Am. Oil. Chem, Soc., 56(7) 48~50(1979)

〔13〕 Jung, M.L., Molecular Sieves as Odor Eliminators, Cosmetics & Toiletries, Vol.109, No.5, 77~82(1994)

〔14〕 Calogero, A.V., Antiperspirants, Regulatory Perspective－Marketing Trends, Cosmetics & Toiletries, Vol.105, No.4, 35~39(1990)

〔15〕 Jungerman, E., Clear Antiperspirant Stick Technology: A Review, Cosmetics & Toiletries, Vol.110, No.2, 49~56(1995)

〔16〕 Calogero, A.V., Antiperspirant and Deodorant Formulation, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.7 63~69(1992)

〔 17 〕 Abrutyn, E.S., Formulating Enhancements for Underarm Application, Cosmetics & Toiletries, Vol.108, No.7, 51～54(1993)
〔 18 〕 Chang, I.B. etal, Antiperspirant Sticks; Mcdified with Low Molecular Weight Polyethylenes and Ethylene Copolymers, Cosmetics & Toiletries, Vol.104, No.11, 115～124(1989)
〔 19 〕 US 4,518,582(1988); US 4,719,102(1988);
US 4,722,835(1988); US 4,720,381(1988)
〔 20 〕 US 4,743,444(1988)
〔 21 〕 US 4,781,917(1988); US 4,816,261(1989)
〔 22 〕 WO 92 19,221(1992)
〔 23 〕 US 4,954,333(1990)
〔 24 〕 US 5,270,034(1993)
〔 25 〕 US 4,948,578(1990); US 5,258,174(1993);
US 5,232,689(1993); US 4,944,938(1990)
〔 26 〕 EP 512,770
〔 27 〕 Formulary: Deodorants, Antiperspirants, Shaving Products, Documentary－Formulary, Cosmetics & Toiletries, Vol.105, No.4, 75～89(1990)
〔 28 〕 Raymond, R.L., Technical Aspects of Fragrancing Antiperspirants, Cosmetic & Toiletries, Vol.104, No.6, 47～49(1989)
〔 29 〕 Geria, N., Fragrancing Antiperspirants and Deodorants; Current Practices, Stability Problems and Future Tends, Cosmetics & Toiletries, Vol.105, No.4, 41～45(1990)
〔 30 〕 US 4,743,444(1988)
〔 31 〕 JP 06 48,919(1994)
〔 32 〕 WO 91 11,988(1991)
〔 33 〕 DE 4,014,055(1991)
〔 34 〕 EP 471,392(1992)
〔 35 〕 US 5,098,694(1992)
〔 36 〕 EP 483,428(1992)
〔 37 〕 US 4,906,454(1990)
〔 38 〕 US 4,851,214(1989)
〔 39 〕 JP 01,126,974(1989)
〔 40 〕 WO 94 14,408(1994); WO 94 14,409(1994)
〔 41 〕 EP 404,533(1990)
〔 42 〕 Henry, S.M. et al, An alternate to direct panctist－judge interaction in evaluating underarm deodorants, J.Soc. Cosmet, Chem, 35(11～12), 283～295(1984)
〔 43 〕 American Society for Testing and Materials "Guidelines for the Selection and Training of Sensory Panel Members," ASTM Publ.758, ASTM, New York(1981)
〔 44 〕 US 4,304,679(1981)

第六章 防晒制品

阳光、空气和水是生物界存活的要素，人类每天都直接或间接地沐浴在阳光下。人体接受日光的照射有不少有益的作用，但不适度的日晒对人体，特别是对皮肤会造成伤害。日光对人体的作用程度取决于光的波长和频率、光的强度和个人对光的敏感程度。防晒制品是防止日光对皮肤的伤害、保护皮肤的制品。

过去人们认为，太阳紫外线照射人体能消毒杀菌，使皮肤中产生维生素D，有益于身体健康，皮肤被晒黑被誉为"健康美"。然而，近年来，皮肤科学研究证明，日光曝晒是使皮肤老化的重要因素之一，强烈的紫外线照射可能引起皮肤癌症，因此，现在认为阳光照射对人体的作用是弊大于利。特别是由于工业污染物，如氟氯有机化合物(CFC)和其它挥发性有机化合物，使臭氧层减少，照射至地球表面和人类皮肤上的长波紫外线(UVA)增加。自1969年至1993年间，臭氧量减少3%。根据Cabrini医学中心的资料[1]臭氧量每减少1%，皮肤癌患者会增加4%～6%。美国每年有60～70万人患皮肤癌，其中有7000人死亡。估计到2000年会有100万人患皮肤癌。根据Henderson报道[2]，在英国，1933年，1500名儿童中有1人患黑瘤，而现今，每123名儿童就有1人患黑瘤，估计到2000年每90名儿童会有1人患黑瘤。根据美国皮肤癌症基金会估计，1个人18岁以前受到的UV辐射占其一生中受到UV辐射的80%。在童年时代仅仅一次严重的起泡性晒伤就可能使以后患癌症的危险率增加1倍。

基于这种新的认识，近年来，国际市场上防晒制品的发展和增长速度较快，出现了各种各样的防晒制品[3~6]，对紫外线照射的有害作用进行全面的防御。美国1990年护肤品销售额为29.41亿美元，防晒护肤品占12.8%，1992年销售额比1991年增加4%，1993年销售额比1992年增加14.3%，但1994年销售额仅比上一年增加了1.5%，达到4.28亿美元。欧洲和日本防晒制品发展的情况也相似。

在我国，防晒制品列为特殊用途化妆品，发展较慢，但随着人民生活水平提高，对防晒制品的需求会不断地增长。

第一节 太阳辐射及其生物学效应作用谱

太阳辐射只是整个电磁波辐射很小的一部分，整个电磁波辐射可粗略地分为三部分：电或无线电波；光学射线；x射线、γ射线和宇宙射线。太阳谱的光学区可分为三部分：紫外区、可见区和红外区(图3－6－1)。紫外区有最短的波长和最高的能量，这部分能量足以引起光化学反应，结果会对头发和皮肤造成即时和滞后的伤害，这种作用称为光化学效应。可见光区(或称光效应区)呈现由紫至红的光谱。波长最长的红外区是产生热效应。近年来的研究表明红外区辐射也会引起某些光化学反应和增强紫外辐射对人体的伤害[7]。

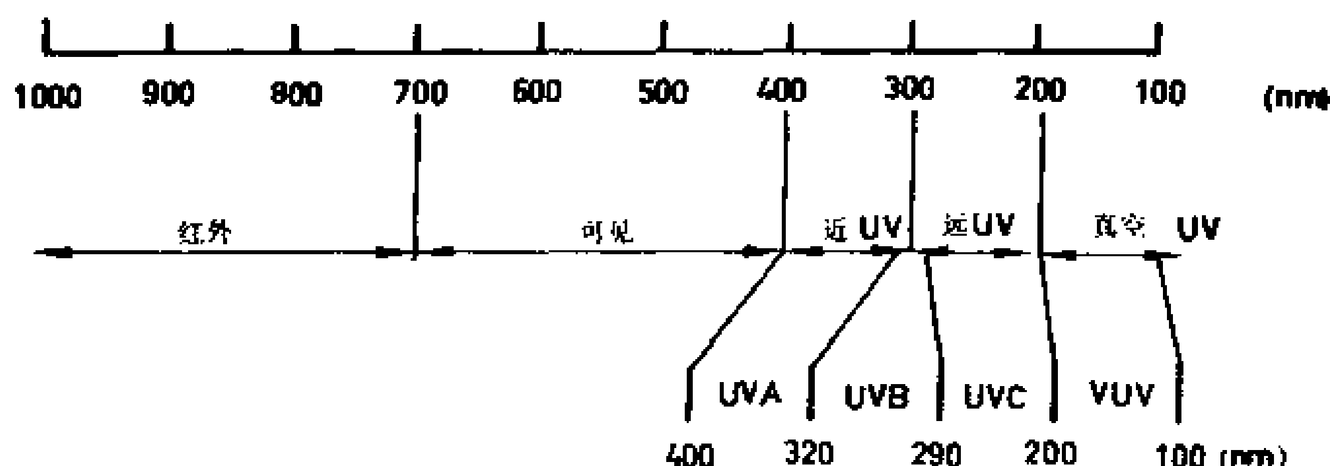


图 3-6-1 光化学辐射的波长范围

纬度23°和70°太阳紫外区的光谱如图3-6-2所示。太阳发射到达地球的能量，紫外区(<400nm)只占15%，可见光区(400～750nm)约占60%，红外区(>750nm)占25%。在紫外区中，UVB(290～320nm)只占该区总能量的1%～2%。由于大气的散射和通过上层大气臭气的吸收作用，到达地球最短波长的紫外线会改变。因而，纬度、时间、季节和局部环境条件均会影响到照射至地球表面光线和辐射的光谱分布和能量(图3-6-1)。

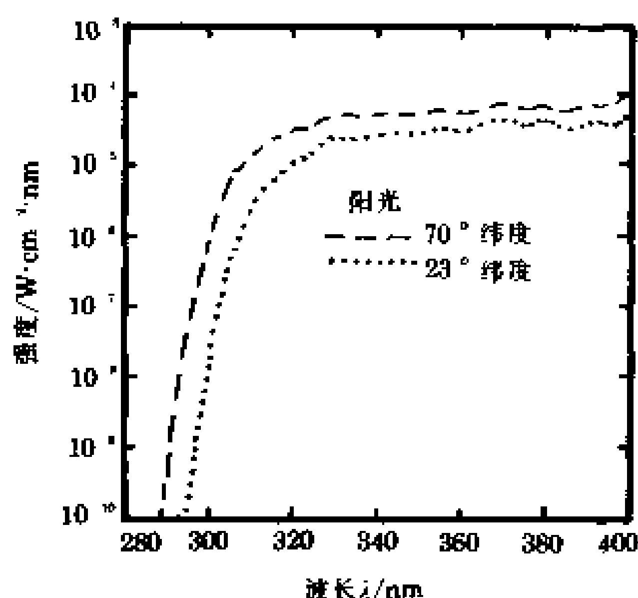


图 3-6-2 纬度23°和70°太阳光谱

一、CIE红斑作用谱和红斑危险谱

CIE(Commission Internationale de I'Elairage)红斑作用谱(CIE erythemal action spectrum)是产生确定的红斑所需的某一特定波长的光或辐射的剂量。任何光化学变化发生以前，首先是要吸收光或辐射能。实际上，只有某些波长的光波才可能产生生物学效应。能生产确定某一生物学反应所需的特定波长的光或辐射的剂量，称为该生物学效应的作用谱或响应谱(Action or response spectrum)。

作用谱通常是通过测定各种人对单色辐射的响应，通过大量的统计分析求得。只有对很多特定波长进行试验，可求得在该波长附近产生某生物学响应所需的能量，才能构成该生物学响应的作用谱。作用谱也可利用多色光源求得，但需要进行数学拟合求得可能的作用谱。一般采用相对值形式表示(图3-6-3)。

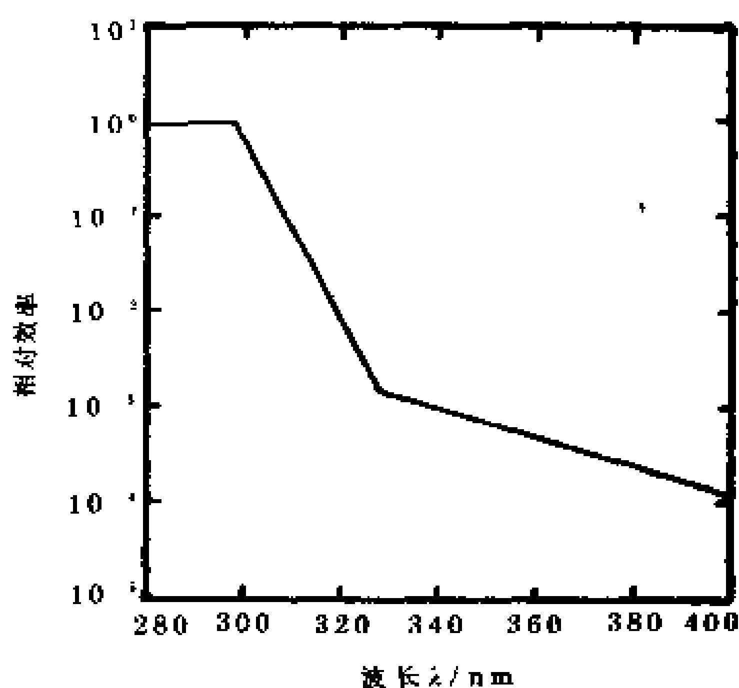


图 3-6-3 CIE红斑作用谱[8]

到达地球表面的阳光光谱(图3-6-2)与CIE红斑作用谱不是完全叠合一致的，只有与CIE红斑作用谱相应的这段光波才会引起生物学效应，即引起红斑，对皮肤产生损害作用。由光源光谱(即太阳光谱)与作用谱褶合(相乘)

可获得有效红斑作用谱(EEAS),或称红斑危险谱(Erythemal risk spectrum,见图3－6－4)。在某一辐照条件下,产生红斑最少的剂量(290～400nm)可用式(6.1)表示。

$$R=\int_{\lambda=290nm}^{400nm} S_\lambda \cdot E_\lambda d_\lambda \tag{6.1}$$

式中R为红斑危险谱总能量,S_λ为红斑作用谱,E_λ为测定条件下太阳辐射光谱。

图 3－6－4 红斑危险谱
(即有效红斑作用谱)[8]

如果一些对阳光敏感的人,阳光辐照剂量为20mJ/cm²时产生红斑,产生最少的红斑响应所需的时间如式(6.2)所示。

$$t_{MED}=\frac{20mJ/cm^2}{R}=\frac{20mJ/cm^2}{\int_{\lambda=290nm}^{400nm} S_\lambda \cdot E_\lambda d_\lambda} \tag{6.2}$$

式中t_{MED}为产生最少红斑所需的时间。MED表示最少红斑剂量,该情况下为20mJ/cm²。

产生生物学效应的危险谱和产生效应所需的时间可根据上述方法计算。如图3－6－4所示,红斑危险谱的峰值在306～310nm之间,与照射的阳光光谱有关。纬度70°和30°的红斑危险谱差别较大。波长比290nm短的阳光辐射在进入地球以前已被臭气层吸收,红斑危险谱一般从290nm开始,一直延伸至400nm。

二、其他生物效应的作用谱

与皮肤CIE红斑作用谱相似,紫外线对人类皮肤的其他生物效应的作用谱还有滞后黑色素生成(delayed melanogenesis)谱[10]、光诱发弹性组织变性(photo－induced elastosis)谱[11]、光致癌作用(photocarcinogenesis)谱[12]和即时黑色素沉积黑化作用谱[13](immediate pigmentation darking,图3－6－5和图3－6－6)。

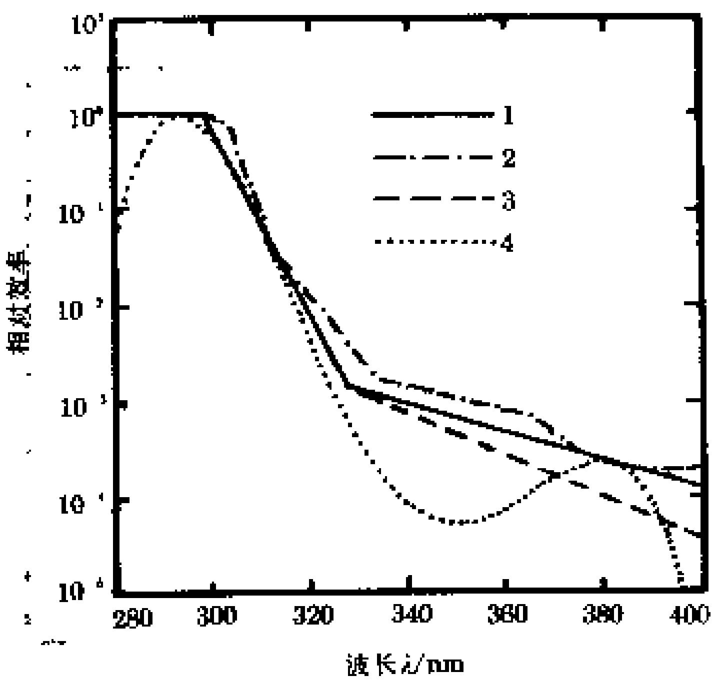


图 3－6－5 对UV伤害正常急性和慢性的响应
1—CIE红斑作用谱 2—黑色素生成作用谱
3—弹性组织变性作用谱 4—光致癌作用谱

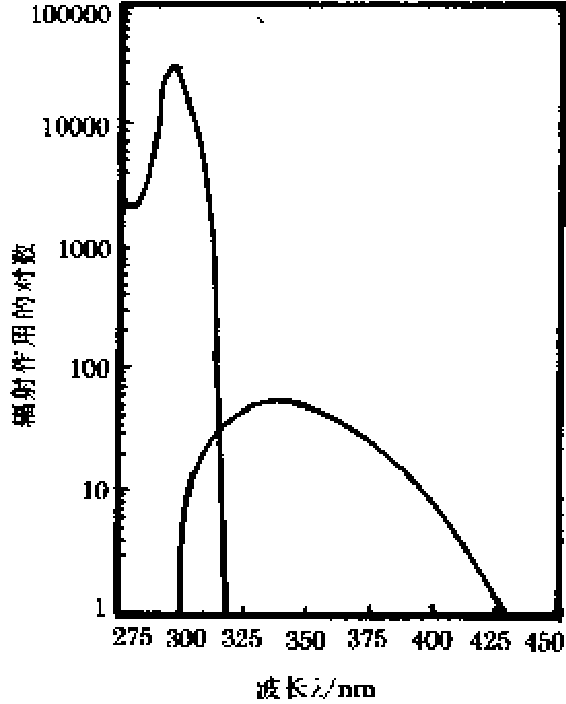


图 3－6－6 红斑作用谱和即时黑色素沉积黑化作用谱

第二节　紫外线的生物学效应

阳光中紫外线部分的辐射会引起各种生物学效应。一般情况下，首先出现红斑，然后，形成棕褐色皮肤(tan)，即晒黑。实际上棕褐色皮肤的出现是人体的自身保护反应，以减少阳光辐射的伤害作用。皮肤暴露于阳光下所产生红斑的强度取决于皮肤吸收的UV能量。一般经过2～3h的潜伏期后开始出现红斑，在10～24h内达到最高的强度。红斑和晒黑只是紫外线的生物学效应的直观表现，紫外线的生物学效应是复杂和多样性的。

一、阳光对人体健康有益的作用

从心理学和生理学的角度看，人体适度地接受阳光照射会感到健康、心情平静和安宁。阳光对人体健康确实有不少有益的作用。阳光可刺激血液循环，增加血红蛋白的形成，降低血压，还可通过活化表皮内存在的7－脱氢甾醇(原维生素D_3)，产生维生素D，增加肠内钙离子的吸收，防止和治疗软骨病。

现已用阳光治疗一些结核病(如腺体和骨结核病)和某些皮肤病(如牛皮癣)。阳光对自律神经系统存在有益影响，并减少对各种感染的易感性。阳光也可促使皮肤内黑色素生成和表面加厚，对紫外线引起的晒伤起着自然保护的作用。

二、晒 黑 作 用[14]

每个人晒黑(Tannig)的能力一般是先天性的，这取决于每个人的黑素细胞产生黑色素的能力。

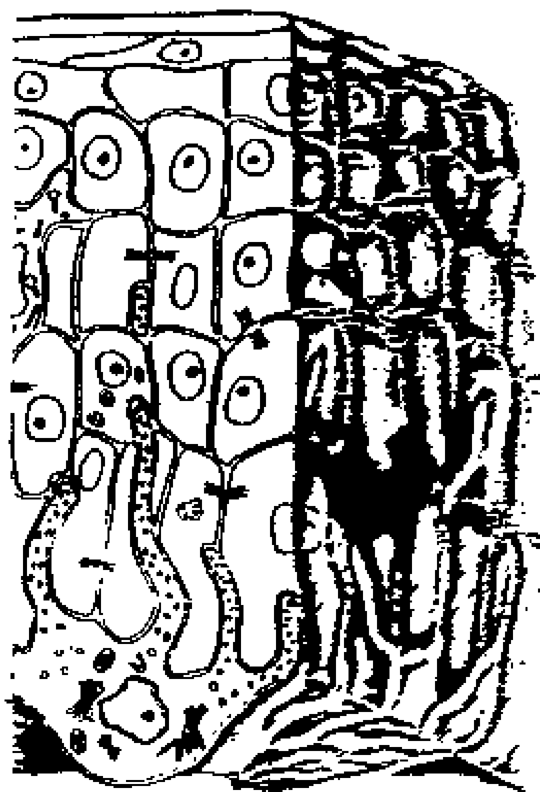
在紫外线和可见光区引起红斑的波段内会刺激晒黑的响应(图3－6－6)。有三种类型的晒黑的响应：a即时晒黑；b滞后晒黑；c真正晒黑，也可看作黑色素生成。

即时晒黑是300～660nm之间光波的能量刺激引起的，其最高效率波长范围位于340～360nm之间。这段能量的光波引起接近皮肤表面的表皮层内存在未氧化的黑色素颗粒即时黑色，并在暴露于阳光约1h后达到最大值，在2～3h内开始消退。

滞后晒黑包括表皮底部细胞层存在黑色素颗粒的氧化作用及其向皮肤表面的迁移过程。滞后晒黑在暴露阳光后1h后可能开始出现，约在几十小时后达到峰值，然后，在100～200h内迅速消退。滞后晒黑和真正晒黑主要是引起红斑的辐射刺激产生的，其波长范围为295～320nm。

真正晒黑约在暴露阳光2天后开始，约2～3周后达到最大值。

Wilmott[15]等人评述了晒黑的生物化学机理。晒黑可简单定义为增加皮肤色素的产生。这种色素称为黑色素，它包括黑色的真黑色素和红色的类黑色素。生成黑色素的过程称为黑色素生成。黑色素生成是在表皮黑色细胞产生的称为黑色素质粒的细胞器内发生的。黑色素质粒含有黑色素产生所必需的组分。黑色素质粒通过黑色素细胞树状突迁移至表皮角细胞。一般36个角质细胞与一个黑色素细胞缔合。这种复合体称为表皮黑色素单元(图3－6－7)。只有含黑色素的黑色素质粒进入角质细胞内，皮肤才显现出晒黑的棕黑色。有关黑色素生成的生物化学途径可参看本篇第一章第三节。


图 3-6-7　表皮黑色素单元

虽然，科学数据完全证实医学界提出的没有一种晒黑剂是安全的这一论断，但大多数美国人对皮肤黝黑"健康美"的概念却很难遗忘，晒黑剂销售额1993年和1994年平均下降幅度为6.5%，然而，在防晒制品中仍占较主要的地位。各大化妆品公司都致力于开发晒黑的活化剂或加速剂。

Raab[16]评述了晒黑加速剂的使用。市售晒黑制品添加的晒黑活化或加速剂包括如下四种类型：

(1) 染料[17~19]

棕黑色素染料添加于防晒制品中，这种色素显示出对光子的散射和反射作用，赋于皮肤古铜色调，它可防止过度日晒对皮肤的伤害，其使用安全。这类色素价格较昂贵，目前较难广泛的应用。

(2) 快晒黑物质(Quick－tanning substances)

从化学的角度考虑，这类物质是含醇类羟基的醛类和酮类。它们与主要成分为芳香基氨基酸(如组氨酸和色氨酸)的角质层反应，形成深色的产品。

现今，最常使用的快晒黑物质主要包括二羟基丙酮(DHA)和1,4－二羟基萘醌(Lawsone)。两者复配使用可获得天然晒黑的色调。与上述黑色素染料不同，这类物质没有防UVB的功能，其主要利用的是人们的心理学和审美学的特性。DHA是当前使用最广泛的自晒黑剂的添加物[20~22]。临床实验已证明DHA毒性很低，可安全使用，在较低pH值(<5)时，产品稳定。

(3) 预晒黑药剂(Pre－tanning Agenta)

这类物质可看作是晒黑的加速剂。在日光浴以前1～3天内涂抹于身体上，它可增加阳光诱发的黑色素沉积，减少晒黑所需日光的剂量，达到既晒黑又不会受日光伤害的目的。这类物质主要是黑色素生成合成的母体，如酪氨酸和2,4－二羟基苯丙酸(DOPA)。其作用机理是通过外用涂抹黑色素母体，使这类氨基酸很快地渗透进入黑素细胞，丰富了黑色素合成的基质，在阳光的作用下，开始发生较强和较快的色素沉积作用。现今，较常使用的是复配体系，如酪氨酸－维生素B－腺苷三磷酸(ATP)[23]和酪氨酸－水解胶原以及酪氨酸－DHA[24]。

(4) 5－甲氧基补骨脂素(5－methoxypsoralen, 5－MOP)

补骨脂类化合物是呋喃并香豆素天然衍生物，其基质为植物补骨脂分离出来的补骨脂素(Psoralens)。人体光保护的研究结果表明，正确、审慎地使用5－MOP对降低太阳辐射引起DNA伤害可能有很大的作用。由于5－MOP毒理学特性有待进一步确定，因此，5－MOP虽已在实验室里研究多年，但至今还未被确认[25]。

三、紫外线的伤害作用

在研究紫外线对人体的伤害时，常用光敏感性(Photosensitivity)来描述人体(特别是

皮肤)对非离子辐射产生的一种非正常的和严重的反应。光敏感性可分为光毒性(Phototoxic)和光变应性(Photoallergic)(见本篇第一章第四节)。

紫外线辐射可能引起短期和长期的严重的效应。短期效应主要表现为晒伤(Sunburn),长期效应往往是积聚性,表现为光致老化、组织破坏和皮肤癌等。

(一) 晒伤

晒伤是表皮暂时性伤害,按其严重的程度,晒伤的症状可由淡红斑至疼痛烧伤;更严重的是产生小疱;当大面积皮肤被晒伤,可能还会出现颤抖、发烧、恶心和瘙痒。晒伤的症状可能是由于蛋白质组分变性,刺痛皮肤细胞层受损害或破坏的结果。受损害的细胞释放出类组胺物质,以响应血管的扩散和红斑形成。这样也会引起皮肤肿胀(水肿),并刺激皮肤底层细胞的分裂。

在晒伤出现以前的潜伏期,太阳辐射生成的光化学降解产物会诱发一系列自由基反应,导致上述一些生物活性物质的形成,这些物质扩散至皮肤血管,并产生上述症状。

按照晒伤的症状,可把晒伤定为四种程度:

① 最低可感知的红斑:可辨认的淡红或紫色皮肤,在曝晒20min内出现。

② 鲜明红斑:皮肤呈亮红色,无任何疼痛感,在曝晒50min内出现。

③ 疼痛烧伤:其特征是有鲜明的红斑和中等至强烈疼痛感,在曝晒100min内出现。

④ 起泡的烧伤:其特征是有鲜明的红斑和强烈疼痛感,并且可能伴随水泡和脱皮症状,在曝晒200min内出现。

晒伤不会留下痕迹。轻微晒伤只要防止曝晒,24~36h内会消失。较严重的晒伤将在4~8天内治愈。如果有炎症,将会伴随脱皮。

(二) 长期曝晒引起的严重伤害

海员、农民和建筑工人常常是遭受强烈阳光的长期曝晒,可能引起更严重的伤害,例如皮肤癌出现,也可产生使真皮组织产生衰退性的变化,引起皮肤的过早老化。其表现为皮肤加厚、天然弹性的损失,皱纹出现,这些都是皮肤水结合能力丧失所引起的。

皮肤过度暴露于太阳辐射下,也会恶化或直接引起一些皮肤病症,包括暂时皮肤病,直至皮肤癌。如上述图3－6－5UV伤害正常急性和慢性的作用谱所示,几种作用谱是一致的。较短波长的紫外线引起皮癌的危险性较大。此外,不同肤色的、生活在不同纬度的人,太阳辐射对其危害作用也有差别。

(三) 各种波长紫外线的伤害作用

按照非离子辐射波段的分区,紫外线部分分为:UVA,UVB和UVC。各段波长对人体伤害作用的机理是有区别的。上述各种生物效应作用谱也证实了这一点。

1. UVA波段

UVA是较长波的紫外辐射,波长范围为315(320)~400nm,在340nm有一宽峰。UVA的穿透力较强,可穿过玻璃窗和深入真皮层,产生很多光生物学的效应。与UVB不同,UVA诱发光生物学效应是间接的,需要有氧的存在。实际上UVA还可以分为三个区域:315(320)~327nm波段,与UVB相似,表现出对细胞结构的直接作用;327~347nm波段,直接和间接的作用并存;347~400nm波段为间接作用段。

UVA引起即时红斑,红斑在2h内减弱,UVA引起的滞后红斑反应在6h达到峰值。而

UVB产生的滞后红斑反应在12～14h才达到峰值。UVA还会产生即时黑色素沉积黑化作用(图3－6－6)和新的黑色素的形成。UVA的晒黑响应与皮肤增殖(加厚)无关，不像UVB晒黑引起表皮加厚，对皮肤有保护作用。

根据美国1993年防晒剂TFM(试验性最终专论)[26]和美国国家健康研究所(NIH)的说法，从动物实验表明，在引起非黑癌性皮肤癌的作用UVB比UVA更有效。然而，UVA能诱发DNA损伤和红斑，诱发有色素沉着的和患白化病、豚鼠的鳞化细胞癌。较长波UVA(340～400nm)伤害作用较短波UVA(320～340nm)为小。

科学和临床试验的文献表明，UVB引起即时和严重的皮肤损害，UVA则引起长期、慢性的损伤;UVA的渗透作用较UVB强;UVB和UVA都表现出对皮肤的致癌作用，然而UVB的作用较强，当UVB存在时，UVA会增强UVB致癌作用。美国NIH建议，防晒制品配方中应加强对UVA的防护。

2. UVB波段

UVB的波长范围为290～320nm，其作用效率的峰值位于297.6nm附近，UVB可穿透臭氧层进入地球表面。目前，仍然认为UVB是太阳辐射对皮肤引起光生物效应的主要波段。UVB禁阻DNA、RNA和蛋白质合成，有丝分解的形成，使易分解的质粒和细胞膜萎缩，诱发早期和滞后的红斑响应。长期UVB作用会伤害皮肤的连结组织，它也是非黑癌性的皮肤癌的刺激因子。与UVA相似，长期UVB照射会引起鼠皮内葡胺聚糖(GAG)和蛋白聚糖(PGs)的增加。UVB的作用是直接的，不需要通过中间的光敏化剂的过渡。

3. UVC波段

UVC的波长范围为100～290nm，短于290nm的UVC不能穿过臭气层进入地球表面。尽管UVC具有光活性，会对组织构成伤害，但对一般人不构成伤害。某些职业(如电焊)或使用人工光源可能构成伤害。UVC不会引起晒黑作用，但会引起红斑。

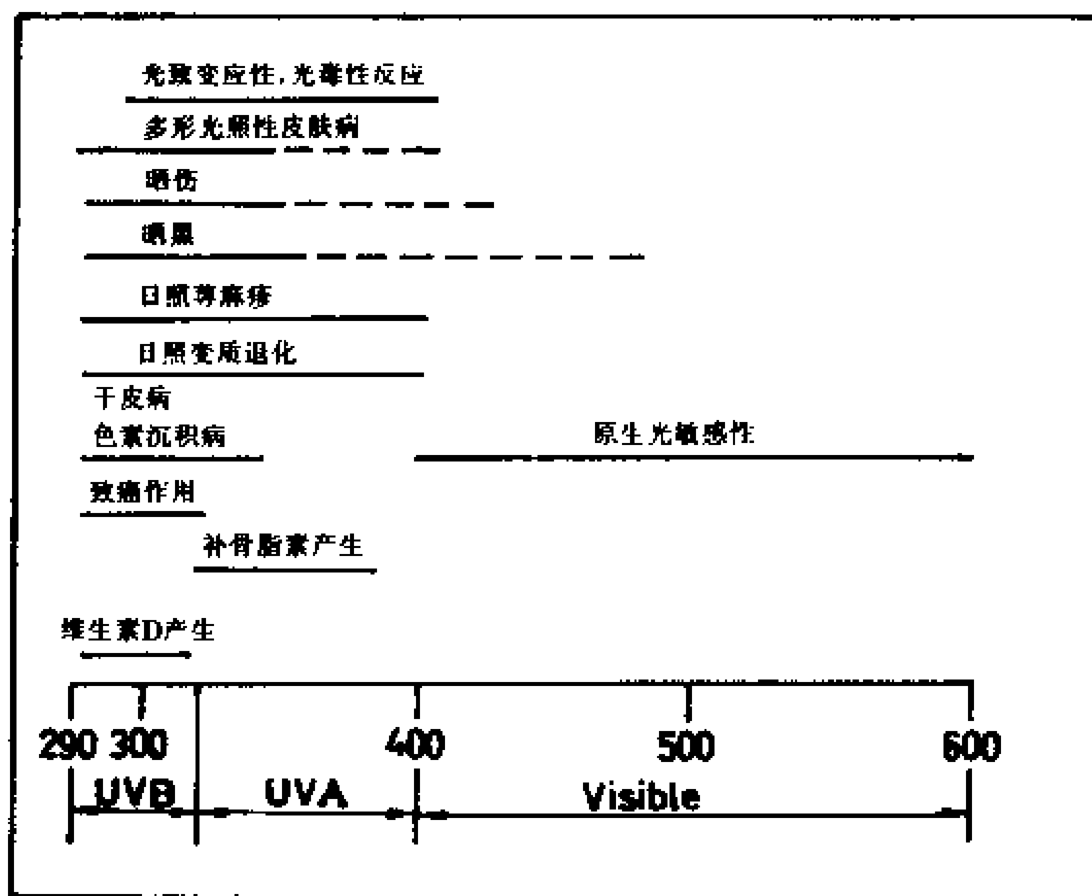


图 3－6－8 人类对阳光正常和反常反应作用谱实例

各波段紫外线对皮肤会引起红斑，但产生最低可感知红斑的辐射剂量不同，UVA为20～50J/cm²，UVB为20～50mJ/cm²，UVC为5～20mJ/cm²。

Fetzpatrick等人[27]总结了各种皮肤对阳光正常和反常反应的作用谱(图3－6－8)，认为防晒制品不应忽略UVA的防护。

第三节 防晒制品的评估和分级

在配制防晒制品时，需要筛选防晒剂和对原型产品进行临床功效的评价。现今，普遍承认的方法仍然是活体试验法(in vivi tests)，体外试验法(in vitro tests)只作为公司筛选配方参考，最终产品临床评价必需使用活体试验法。目前，国际上有两种不同的方法，最流行的是美国ASA法，还有欧洲一些国家采用的德国DIN标准法。这些方法都是只适用于测定UVB防晒制品的防晒因子(SPF)。

近年来，随着对UVA辐射伤害作用深入的了解和市场的需求，需要有一个评价产品UVA防护效率的方法。但由于UVA辐射与UVB辐射不同，UVA辐射产生可辨认红斑所需的剂量远比UVB辐射大，这可能会造成试验者永久性的伤害，所以，至今还没有一个公认的统一的方法。只是一些研究机构和公司提出了一些测定UVA防晒剂效率的方法[28~30]。

一、皮肤类型

由于遗传和后天的原因，每个健康人的皮肤对外界的刺激的敏感性常有较大的差别。在活体法评估防晒制品时，选用试验对象也有一些规定。按照对阳光晒伤和晒黑响应历史，健康人的皮肤有五种类型(表3－6－1)。

表 3-6-1　　根据晒伤和晒黑历史的皮肤类型

皮肤类型	不裸露臂部皮肤	对太阳敏感性和色素的响应	UVB MED/MJ·cm⁻²
Ⅰ	白色	总是容易晒伤，晒黑淡或不晒黑	20～30
Ⅱ	白色	总是容易晒伤，轻度晒黑	25～35
Ⅲ	白色	通常中等程度晒伤，中等程度晒黑	30～50
Ⅳ	浅棕色	轻度晒伤，表现出IPD*，易晒黑	50～75
Ⅴ	棕色	难晒伤或很少晒伤，表现出IPD，深晒黑	60～90
Ⅵ	深棕或黑色	不敏感，绝不会晒伤，深晒黑	100～200

* IPD为直接色素黑化作用

二、防晒因子

防晒因子(Sun protection factor, SPF)主要是用于评估防晒制品防护紫外线UVB的效率，其定义如下：

$$SPF=\frac{\text{已被保护皮肤的最少红斑剂量}}{\text{未经保护皮肤的最少红斑剂量}} \tag{6.3}$$

$$\text{即}SPF=\frac{MED(PS)}{MED(US)}$$

式中，MED(PS)为已被保护皮肤引起红斑所需最低的紫外线剂量，MED(US)为未被保护皮肤引起红斑所需最低的紫外线剂量。防晒制品SPF越大，其保护作用越强。1978年美国ANPR防晒产品分级最高SPF为15或15以上，1993年美国TFM建议修订为20～30。

三、SPF的活体测定法[14,31]

SPF的活体测定法(in vivi tests)是根据美国FDA的OTC小组建议的方法。为了确保不同实验室的测定结果的统一，使用水杨酸三甲环己酯(Homosalate)作为指定标准。辐射源可以是阳光或选用氙弧灯作人工光源。

(一) 志愿者的选择

被试验的志愿者的选择对于准确测定SPF是极其重要的。全部试验应选择容易晒黑的成年人，即Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ型皮肤的成年人。一般需选择20人。志愿者应没有雀斑，因为有雀斑的人的即时黑化反应是不规则和呈斑点状的。志愿者应进行体格检查，确保对阳光没有任何的、组织上的不正常反应和不规则的皮肤伤害。应告知志愿者不能服用引起皮肤反应的、过敏性的药物。整个试验过程是在医护人员的监护下进行。实验进行整个过程不喝水和不进食。

(二) 辐照条件

实验可采用自然阳光或人造太阳光源(氙弧灯或高压金属卤素灯)进行。氙弧灯光源的优点是其连续的发射谱在紫外区(290～400nm)的输出与太阳辐射相仿，可提供长时间稳定的、恒定的光谱，角度可固定，并具有高的能量输出。氙弧灯的缺点是光谱与实际阳光光谱有差别，可见和红外区输出较低，与实际使用条件有区别，每次只能辐射一个试验位置，实验较费时间。

使用阳光辐照的优点是试验条件更符合日常使用情况，被试验者自然地同时暴露于整个太阳光谱、热和湿度的天然环境中，可同时试验几种防晒制品。阳光辐照试验的缺点是随着日照的角度变化和气候条件的改变，辐射强度也会变化，热也会引起出汗，这些因素都会影响测定结果。

在选定被测试的对象后，首先，测定未受辐射过的背部下方皮肤的MED值，然后，以此为参考MED逐步增加辐射剂量进行SPF测定。按照美国FDA指引，辐射剂量的增幅间隔为25％，即辐照剂量按$(1.25)^n$的几何级数增加。如按照德国DIN指引，辐射剂量按对数增加，即如果最初辐射时间为2min，以后辐射时间依次为2.8，4，5.6，8，11.2，16和22min。

按照美国OTC专家组经验，对于Ⅰ或Ⅱ型皮肤的志愿者$6\times10^6 J/m^2$辐射剂量相当于1MED。

(三) 防晒制品的用量

按照美国OTC专家组建议，进行防护试验时，防晒制品和参考标准的用量为$2\mu g/cm^2$或$2\mu L/cm^2$；而德国DIN指引，防晒制品用量为$1.5\mu L/cm^2$。可使用薄金属薄膜制成的模板(面积为$1cm^2$)，模板可自粘着在皮肤上，防晒制品必需均匀地施于其上。

(四) 测定手续

测试位置为背部下方的皮肤。首先，测定未被保护皮肤的MED，以此为参考MED，每次按25％的增幅增加辐射剂量，测定已被保护皮肤的MED。防晒制品可用微量注射器(液

体)或用带指套的手指施于模板内的皮肤上。辐射前让其晾干15min(德国DIN规定20min)。24h后，由经验专家判断是否生成有明显边界的、可觉察的、均匀的皮肤红斑。受试的志愿者一般应为20人。

(五) 结果计算

测得全部志愿者被防晒制品保护的MED和未经保护皮肤的MED后，进行统计平均计算，可求得防晒制品的SPF。

近年来，已有一些测定SPF的现代化仪器出售，例如市售紫外线晒伤测定仪 (Sunburn Ultraviolet Meters, Solar Light Co. Znc.;太阳紫外光シミュレーター600型，Solar Light社製)。可同时测定6个位置，测定SPF、光敏感性和光毒性反应。光强度可调，最高可达自然阳光的20倍。

四、SPF体外测定法[32,33]

近年来，SPF体外测定法(in vitro tests)的仪器设备有较大的发展，这类仪器可快速和准确地进行体外测定防晒制品的SPF。由于使用人工光源(氙灯)可覆盖UVB和UVA波段，其结果与活体法测定SPF值相关性好，配备有计算机处理程序，5min内可计算出结果，且成本低，每次实验成本不到1美元，操作简单，1～2min内可完成制样，还能测定高达100的SPF值。这种方法适于工厂内新配方SPF值评估和产品质量控制。代表性产品是Optometrics' SPF－290 Analyzer (Optometrics USA, Inc.)。

Srayre[34]总结对比了活体法和体外法的结果，结果表明两者之间有较好的相关性。

Optometrics' SPF－290 Analyzer的工作原理如图3－6－9所示。袖珍75W CW氙弧光灯用作紫外和近紫外的辐射源。灯有蓝宝石窗口，可增加紫外线的辐射，灯后有抛物线型反射镜，有高效的散热罩，灯室顶部有冷却风扇。

来自光源部分准直的辐射通过空间衰减器，滤光片和光圈，投射至样品上。滤光片将波长大于500nm光波衰弱，使灯的光谱接近阳光的光谱。直径为16mm的紫外线束人射至样品上，部分被样品和基底透射、吸收和反射。透过的辐射通过一系列石英板的漫射体(五层基面)，光束被均化和衰减。光线进人高效全息光栅的单光仪(2400线/mm)，单光仪由计算机控制，光谱分辨率为1.7nm。光束经分光后到达光电倍增管的光敏表面，产生与撞击其表面的辐射强度成正比的信号。

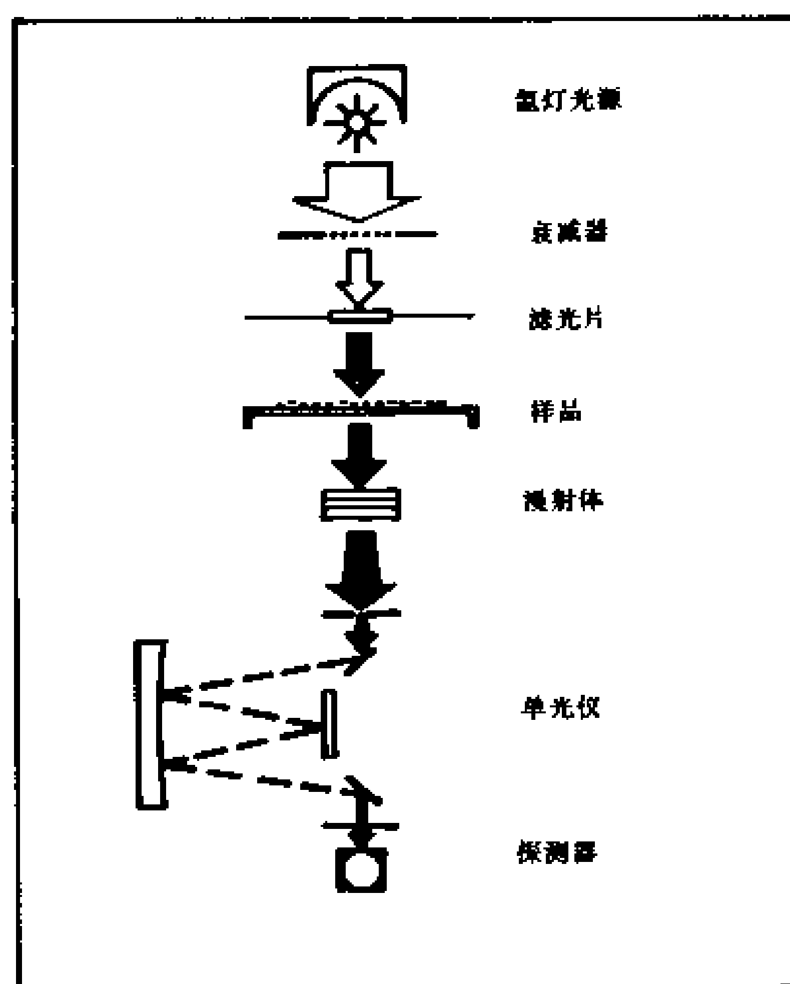


图 3－6－9 体外法测定SPF仪器光路图

计算机收集和处理信号，可计算出样品的单色光保护因子(MPF_λ);MPF_λ是在波长λ

时，基底信号与样品信号比值。在单色仪扫描完成后，计算机程序根据Diffey和Robson提出的公式计算出样品SPF;

$$SPF=\frac{\sum_{290}^{400} E_\lambda B_\lambda}{\sum_{290}^{400} \frac{E_\lambda B_\lambda}{MPF_\lambda}} \tag{6.4}$$

式中，E_λ 是指定条件下射人地球阳光光谱(中午，北纬40°，春天中期的阳光，臭氧层厚度为0.0305cm)，B_λ 为在该波长人皮肤生成滞后红斑UV辐射的相对效率(即CIE参考作用谱)，MPF_λ 是平均单色保护因子。

样品是分散在一种外科用粘带上(Transpore, 3M Corporation)。粘带附在金属样品框上，用微量注射器或滴管将样品均匀地分散在粘带上，用量为2μL/cm²，使样品厚度与活体法一样。这种外科粘带价格便宜，市场上容易购得，使用前不需要预处理。也有些研究者利用无毛的白鼠皮作为基体。

根据Sellers[33]对含TiO_2防晒制品测定结果，体外法和体内法有很好的相关性，体外法测得SPF略高于活体法的SPF值，但对产品防晒功效的评估和生产过程的质量控制很有用，这样可大大地缩短产品上市的时间。现今，它已日益为更多的厂家和公司所接受。

五、防晒制品耐水、防水和耐汗的评价

近年来，防晒制品发展的主要成就之一是制备对皮肤亲合性高、耐水洗和耐汗的制品。防晒制品的主要使用者是户外工作的工人，旅游度假和游泳者，这类消费者要求耐水洗和耐汗的防晒制品。美国OTC专家组提出用人工光源活体法评价耐水和防水性。美国FDA认为，如果防晒产品声明是防水和耐水的，则应进行防水和耐水性的评估，并提出实验室评估的建议方案(表3－6－2)。

表 3-6-2　　评估防晒制品耐水和防水的方案

	操作程序	时间/min
评估耐水性	涂抹防晒剂	0
	入水	20
	出水	40
	入水	60
	出水	80
	辐照	100
评估防水性	涂抹防晒剂	0
	入水	20
	出水	40
	入水	60
	出水	80
	入水	100
	出水	120
	入水	140
	出水	160
	辐照	180

防晒剂涂于试验者的前臂，试验在浴缸内进行，内有搅拌器，使水适度流动，手臂按表3－6－2的操作程序和时间程序浸入水中和出水，最后按活体法测定SPF。

六、防晒制品的分级

为了使消费者能根据防晒制品声明的SPF值评估产品所能提供的保护程度，美国OTC专家组曾建议按SPF值将防晒制品分级或订出界限。1978年，美国市场法规先行性通报(ANPR)提出了根据SPF值防晒制品声明的定义，1993年，美国暂时性最终专论(TFM)作出修订(表3－6－3)。修订后SPF的上限提高，表3－6－3的定义相当于按SPF值将防晒制品分级，消费者可根据产品声明的SPF值，结合表中的定义，了解该产品对太阳辐射的防护作用的程度。

不同类型皮肤应选用不同SPF值的防晒制品，表3－6－4列出了建议各类皮肤消费者选用防晒剂的SPF值。每个人都要根据自己的情况和外界环境的变化选用防晒制品，不可片面地相信广告宣传，盲目选用高SPF的防晒制品。

表 3-6-3　　根据SPF值防晒制品声明的定义[35]

1978年ANPR定义	1993年TFM定义	说明
最低阳光防护作用：产品SPF值2～4以下	最低阳光防护作用：产品SPF值2～4以下	提供最低防护作用，但可晒黑
中等阳光防护作用：产品SPF值4～6以下	中等阳光防护作用：产品SPF值4～8以下	提供中等防护晒伤作用，有些晒黑
特优阳光防护作用：产品SPF值6～8以下	高阳光防护作用：产品SPF值8～12以下	提供高的防护晒伤作用，有限度晒黑
最高阳光防护作用：产品SPF值8～15以下	十分高阳光防护作用：产品SPF值12～20以下	提供十分高的防护晒伤作用，很少或不晒黑
极高阳光防护作用：产品SPF值15～15以上	极高阳光防护作用：产品SPF值20～30	提供最高的防护晒伤作用，不会晒黑

表 3-6-4　　各类型皮肤适用防晒制品的SPF值范围

皮肤类型	SPF值
Ⅰ	8或8以上
Ⅱ	6～7
Ⅲ	4～5
Ⅳ	2～3
Ⅴ	2
Ⅵ	—

第四节　防晒制品的配方设计

防晒制品是一种功能性很明确和专一的制品，主要是确保其防晒功能真正有效，要做

到这点，需考虑各种因素，如防晒剂与基质的配伍、耐水和防水性能、剂型与包装等。市售防晒制品剂型是多样化的，其中包括膏霜、乳液、棒状、凝胶、摩丝和气雾喷剂等。各类产品都有其优缺点，这些都是配方设计者应考虑的问题。

一、防晒制品的目标质量设计

防晒制品目标质量设计应考虑的因素：

(1) 制品的目标SPF值

根据市场的需要，确定产品SPF值。常常是倾向于较高的SPF值，市售防晒制品SPF有高达30。

(2) 制品的目标防护波段

即声明防护UVB或UVB/UVA。一般的SPF值是对UVB而言。近年来更关注UVA的防护。

(3) 制品目标人群

根据产品主要销售对象确定防晒剂类别和用量。对于皮肤易过敏的人群，不应使用对氨基苯甲酸类(PABA－free)的防晒剂。

(4) 制品目标成本

防晒剂的价格较昂贵，与其它组分相比，占成本比例较大，必然在最终产品的价格中反映出来。

(5) 耐水或防水性能

防晒制品的耐水和防水性能直接影响其防晒功效的持久性。这是消费者关注的问题，很多防晒制品都声明具有耐水或防水性能。

(6) 产品使用的包装材料

很多防晒剂是很好的溶剂，因此，制品与包装材料会有作用，也会从瓶盖缝隙中出来。

(7) 产品的外观

消费者喜欢外观良好的产品，一些外观不够细腻，肤感油腻，在皮肤上留下一层乳白残留膜的产品是不受顾客欢迎的。

二、各种剂型的比较

各种防晒制品的优缺点

(一) 膏霜和乳液

这类乳化体系是防晒制品中最流行的剂型，多数国家乳液更为普及。一般说来，膏霜的粘度范围150～500Pa·s，乳液的粘度范围约75Pa·s。膏霜和乳液的优点是易配人高含量的防晒剂，达到较高的SPF值。它容易分散和铺展于皮肤上，不会感到粘和油腻，可在皮肤表面形成均匀的，有一定厚度的防晒剂的膜，且基质成本较低。乳液的缺点是制备稳定的乳液有时较困难，乳液基质适于微生物生长，易变质腐败，要达到防水和耐水也较困难。

(二) 防晒油

防晒油是最古老的防晒制品。其优点是工艺简单、容易大面积分散和铺展于全身，耐水和防水性较好。它的缺点是形成油膜较薄，不能达到较高的SPF值。多数防晒剂为非极性的酯类，与非极性的油类相互作用，会使紫外吸收峰向短波方向位移，如果吸收峰值低于

290nm，则防晒剂不起作用。全油型制品对容器(如低密度聚乙烯)有作用，且油类成本比乳液制品高。防晒油作为一种传统的防晒制品，现今，仍有一定的市场。

(三) 凝胶型制品

透明凝胶型制品给人以纯净和雅致的感觉。从美学的角度看，凝胶是较理想的剂型，但从制造工艺和功能看，它存在不少缺点。凝胶型制品可分为水凝胶、水/醇凝胶、微乳液和全油型凝胶。

水凝胶必须利用水溶性防晒剂和较高含量的加溶剂(一般为乙氧基化的脂类和磷酸酯)。耐水、防水和耐汗性差。由于表面活性剂含量较高，易造成对皮肤的刺激作用。在制造过程中容易混人空气，脱气过程耗时和成本提高。一般使用水溶性聚合物，如羟乙基纤维素、聚丙烯酸类树脂(如Carbopol系列)、羧基乙烯类聚合物。如Carbopol树脂是阴离子型树脂，它与阳离子的组分不配伍，对电解质也敏感，形成凝胶易被破坏。含盐水和大量出汗时会加重这种作用。水凝胶不易制得高SPF值的制品。

水－醇凝胶最大的优点是施于皮肤时有凉快感，特别是炎热夏天有明显的、清新的感觉。这类凝胶中，乙醇与水一起作为基体，亲油性防晒剂可与醇类混溶，减少加溶剂的用量。水/醇凝胶容易洗去，耐水性差，对面部和眼部皮肤易造成刺激，且醇类易挥发，要求容器盖密封较好，另外，含醇膜在阳光照射下，蒸发得较快，皮肤上形成的膜多孔性或不连续，影响防晒作用。

微乳液是加溶体系，加溶剂含量质量分数高达15%～25%，成本高，刺激性大，不耐水，制造工艺较困难，较难形成稳定的微乳液。

(四) 棒状制品

棒状制品是一类较新的剂型，它使用方便。最常用于涂抹鼻和唇部位，不适用于大面积使用。它的主要组分为油溶性防晒剂、油和蜡类。制品有油腻感，耐水和耐汗。常掺人少量的TiO_2和ZnO。这类产品不十分美观，但功能性好。

(五) 摩丝和气雾喷剂

防晒摩丝的内容物是典型的乳液，其优缺点与乳液相近。它的主要优点是携带和使用方便，但在海滨使用时，日照高温，容器内压力增大，可能造成危险。

防晒气雾喷剂为油基防晒制品，它粘度较稀，易喷成雾。它的优缺点与油类制品相近，也存在上述摩丝类制品的缺点。

(六) 油膏制品

油膏制品的基本组分为矿物油和酯类，并添加凡士林和蜡类增稠。它的主要优点为耐水和防水性好，适用于游泳和运动时使用。由于制品较有油腻感，产品的外观不够美观。

三、配方组分的选择[36~38]

(一) 防晒剂的选择

防晒剂的选择可参看第一篇第十章第七节有关部分内容。常用防晒剂包括下列七种：氨基苯甲酸盖酯、2－氰基－3，3－二苯基丙烯酸－2－乙基己酯、对甲氧基肉桂酸辛酯、水杨酸辛酯、二甲基对氨基苯甲酸辛酯、2－羟基－4－甲基－二苯酮、二氧化钛和氧化锌。其中使用最普遍的是二甲基对氨基苯甲酸辛酯和对甲氧基肉桂酸辛酯。两者在UVB

范围中段(310nm)有十分强的紫外吸收，且不溶于水(不易洗掉)，不沾污衣服和皮肤，十分安全，化学惰性，对UV稳定，经皮肤的吸收很少，在皮肤停留形成的气味很低，不会使乳液变色，价格相对不高，它们是较理想的防晒剂。

近年来，2，2′，4，4′－四羟基二苯(甲)酮(Octocrylen)开始应用，这种UVB有较宽带吸收(λ_{max}＝303nm)，耐水洗。它的最低用量质量分数为7％，价格较贵，影响到它的推广应用。

邻氨基苯甲酸蓋酯是1990年出现的一种UVA防晒剂[39]，已列入美国FDA的Ⅰ类防晒剂。由于它的消光系数较低，溶解度较低，其用量质量分数超过3％～4％时，容易结晶析出，影响产品外观和稳定性，因此，不能全部代替羟甲氧基(二)苯酮(Benzophenone－3)，一般复配使用。

近年来，开始使用纳米级的TiO_2[40,42]和ZnO[41]粉体作为物理阻挡剂型防晒剂，颗粒直径约为150nm或更小，这类粉体经表面处理后较易加于防晒制品，形成稳定的乳液，在UVA波长也有较强的散射作用，可单独或与其它防晒剂复配使用，化学惰性，使用安全，可制得高SPF值广谱(UVB和UVA)的防晒制品，相对价格也不高，它们是较有前途的一类防晒剂。此外，二氧化钛覆盖的云母[43]珠光剂也是一种性能良好的防晒剂，用于唇膏制品的紫外线防护，更显其优点。

一些植物提取物[45]都有不同程度UVA/UVB的吸收作用，如海藻提取物Superphyco－D(SECMA公司)[44]用作抗辐射的防护剂，可抗UVA/UVB辐射，它的主要成分为低相对分子质量的皮根醇，其作用主要是清除过氧化物和羟基自由基。

(二) 基质组分的选择

基质组成对防晒制品的功效有显著的影响。Robert[46]比较了含醇基质、乳液基质和含有物理散射剂(如TiO_2和ZnO)乳液的光吸收作用。证实含醇基质一般易形成较薄的均匀保护膜，光很容易通过保护膜，这种类型制品防护作用小;乳液基质在水蒸发后，尽管膜已干，但仍有一些乳液组分残留，会散射通过膜的光，减弱入射光束;含有物理散射剂的乳液(如w＝5％微晶硫酸钡)光通过时除防晒剂的光吸收外，还存在乳液和散射剂的光散射作用，这就大大地减弱了透射光的强度，达到更好的保护作用。基质组分中对防晒剂功能影响最大的是润肤剂、乳化剂和成膜剂。

1. 润肤剂的影响[47]

润肤剂影响防晒制品的分散性和防晒剂对皮肤的渗透能力。特别是防晒剂对皮肤角质层的渗透能力起着很重要的作用。显然，使用有渗透能力的润肤剂，使防晒剂固定在上皮层是可能的。然而，常用的润肤剂的渗透能力有较大的差别(表3－6－5)。

润肤剂作为防晒剂的溶剂，在光的辐射下会与防晒剂反应，使防晒剂降解，引起吸收峰位移(见第一篇表1－10－3)。

润肤剂的铺展性对防晒制品的功效有一定影响。润肤剂的表面张力波动是引起皮肤覆盖层缺陷的主要原因。当乳液涂抹于皮肤上时，水分蒸发，总有局部蒸发快一些，结果造成局部表面张力梯度，水未蒸发的局部区域的乳液的表面张力比已蒸发水分剩下油相的表面张力大，结果在水分蒸发慢的局部表皮形成“山峰”，已蒸发水分的局部表面形成“山谷”，使涂层膜高低不平。

表 3-6-5　各种油脂和油渗透入角质层的能力[47]

I	II	III	IV	V
不渗透至稍渗透作用	稍渗透作用	中等程度渗透作用	良好的渗透作用	优良的渗透作用
肉豆蔻酸异丙酯	米糠油	猪脂	亚油酸	蓖麻油
肉豆蔻酸丁酯	橄榄油	麦芽坯油	油酸	蓖麻酸
油醇油酸酯	杏核油	鳄梨油	芝麻油	
十二醇			杏仁油	
椰子油				
玉米油				
白矿油				
花生油				

为了形成平滑、绷紧和均匀的表面膜，需要使用表面张力高的油相(表3－6－6)。

表 3-6-6　一些化妆品用油类的表面张力和界面张力[47]

润肤剂	表面张力(25℃) $\gamma/mN\cdot m^{-1}$	界面张力(对水，25℃) $\gamma/mN\cdot m^{-1}$
蓖麻油	35.6	13.7
杏仁油	34.5	20.3
花生油	34.4	20.5
$C_{12\sim15}$醇苯甲酸酯	33.5	21.9
油醇油酸酯	33.2	18.7
白矿油	32.8	44.3
棕榈酸辛酯	31.3	23.1
辛酸/癸酸三甘油酯	29.5	21.3
肉豆蔻酸异丙酯	29.4	24.9
异己烷	25.1	43.8
环状二甲基硅氧烷(DC345,Dow Corning)	19.7	20.5

2. 乳化剂的影响

乳化剂的选择及其用量是形成稳定乳液体系的关键，第二篇第四章《乳化和乳状液》中已详细讨论过这个问题。乳化剂对防晒剂乳液的功效也有较大的影响。乳化剂影响到成膜均匀性、乳液的铺展性、产品耐水性和渗透性。

含聚乙二醇的乳化剂，在氧和阳光的作用下，会经历自(动)氧化作用，产生自由基。质量分数为0.5×10^{-6}的Fe^{2+}对过程有催化作用。建议使用非乙氧基化的乳化剂。

要提高耐水性，需使用脂质乳化剂，减少HLB值高的乳化剂用量。十六－十八醇葡糖苷[48]是防晒制品较适用的乳化剂。硬脂酸聚甘油酯也常用。

3. 成膜剂影响

为了获得较高SPF值，防晒制品必须沉积在皮肤表面上，并形成一层均匀的、厚的耐水防晒剂层。一些成膜剂有助于达到这个目的。这类聚合物包括：PVP/20(碳)烯共聚物

(用量$w=2\%\sim5\%$)、丙烯酸盐/叔辛基丙烯酰胺共聚物(用量$w=1\%\sim3\%$)和亲油性的季铵化十二烷基纤维素醚等。丙烯酸盐/叔辛基丙烯酰胺共聚物(Dermacryl 79)[49]等疏水性,有效封闭剂,可减少透过皮肤的水分损失,有调理作用和定香作用,最适用于防水性防晒制品,特别适合于以TiO_2为基质的防晒霜。

4. 超细微囊的应用

超细微囊技术已应用防晒制品,可大幅度地提高其SPF值。Fairhurst[50]实验结果证实,含有甲氧肉桂酸辛酯/羟基甲氧基二苯酮的超细微囊(平均粒径292nm)的体系,经体外法测定,其SPF值为相同浓度的非微囊体系的291%(平均值);活体测定结果为236%。不仅SPF增加,而且稳定性也增大,对皮肤刺激性也降低。超细防晒剂微囊是一种提高SPF值、改进防晒剂质量的行之有效和经济的办法。

5. 其他添加剂

抗氧化剂有助于防晒制品的稳定。常用的抗氧化剂有BHT、BHA、棓酸丙酯和硫代二丙酸二月桂酯等。

螯合剂的使用可络合那些使乳液变色的金属离子,并具有使防腐剂增效的作用。

香精的选用应特别注意其光敏性和刺激性,产品上市前必须经过临床试验。

四、稳定性评估

防晒制品的稳定性评估与其它化妆品不同。它的最终配方和包装好的产品都要进行高温和低温试验,以及最低限度典型试验,这些试验应包括如下各项:

① 室温6个月稳定性试验。
② 37℃ 3个月稳定性试验。
③ 45℃ 2个月稳定性试验。
④ 50℃ 1个月稳定性试验。
⑤ 4℃ 6个月稳定性试验。
⑥ −20℃ 6个月稳定性试验。
⑦ 冷冻/加热循环(45~25℃),5次循环试验。
⑧ 紫外线曝照试验。
⑨ 高湿度环境试验。

第五节　防晒制品配方的发展趋势

随着对阳光中紫外线辐射对人体伤害作用的加深了解,普遍地认为对紫外线的辐射应进行全面的防护。因此,各类防晒制品迅速地发展起来,其主要表现在:高SPF值防晒制品增加(如SPF>30产品);注意到UVA的防护,强调UVA/UVB的防护,采用多种防晒剂复配;提高防晒制品的耐水和耐汗性能,利用一些新的、对皮肤亲合性好的成膜剂;开始注意日常紫外线辐射的防护,一些非海滨日光浴使用的防晒制品开始流行,日常使用的护肤品添加少量防晒剂;对身体个别器官和部位的防护,如头发的光防护制品和防晒唇膏开始市售;晒后皮肤的护理和晒伤治疗制品开始受到重视;一些专用的防晒制品,如滑雪、游

泳、户外运动和职业劳动保护防紫外线辐射的制品的品种日益增加;一些新技术制备的防晒剂也不断地出现,如纳米级TiO_2和ZnO、微囊化技术的应用都大大地提高了防晒制品的功效。表3-6-7列出了近几年来有关防晒制品的专利文献,这有助于估计防晒制品的发展趋势。

表 3-6-7　　近年有关防晒制品的专利文献及其使用的防晒剂

名称	使用的防晒剂和说明	参考文献
UVA/UVB防晒乳液	*N*-(2-乙己基)-4-(次樟脑基甲基)-苯磺酰胺(2.5%)、1,4-[双-(磺基次樟脑基甲基)]-苯	〔51〕
UVA/UVB防晒乳液	含有*N*,*N*-二甲基,丁基对氨基苯甲酸与4(2-溴甲氧基)-2-羟基二苯甲酮反应物: H O R_1 N $N^{+}-R_2X$ R_3 用量w=6%,可用于敏感皮肤	〔52〕
UVA/UVB防晒乳液	甲氧基肉桂酸辛酯(3%)、叶绿素酸铁钠(2%)	〔53〕
协同作用防晒乳液	4-叔丁基-4′-甲氧基二苯甲酰甲烷(2%)、戊基*N*,*N*-二甲基-对-氨基苯甲酸酯(3%)、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮(2%)、滑石粉(5%)	〔54〕
消炎防晒乳液	甲氧基肉桂酸辛酯(7.5%)、山梨(糖)基异羟肟酸(2%)、异丁苯丙酸(1%)	〔55〕
防晒油	4-叔丁基-4′-甲氧基二苯甲酰甲烷(3%)、4-甲基亚苄基樟脑(3%)	〔56〕
防晒W/O微乳液	辛基二甲基对氨基苯甲酸酯(7.5%)、甲氧基肉桂酸辛酯(7.5%)、4-羟基-4-甲氧基二苯甲酮(6.0%)、水杨酸辛酯(5.0%)	〔57〕
无醇防晒凝胶	辛基二甲基对氨基苯甲酸酯(7.0%)、4-羟基-4-甲氧基二苯甲酮(3.0%)	〔58〕
乳化防晒棒状制品	辛基二甲基对氨基苯甲酸酯(8.0%)、环状二甲基硅氧烷(35.65%)	〔59〕
长效防晒液	4-羟基-4-甲氧基二苯甲酮(1%)、4-(1,1-二甲基乙基)-4-甲氧基苯甲酰-甲烷(1%)、二(2-乙基己基)胺聚丙烯酸酯	〔60〕
防水防晒乳液	二甲基对氨基苯甲酸辛酯(2.0%)、PVP-二十(碳)烯共聚物(5.0%)、Carbopol 940(0.1%)	〔61〕
耐水防晒乳液(SPF-4)	二甲基对氨基苯甲酸辛酯(4.0%)、环状二甲基硅氧烷(10%)	〔62〕
防水防晒油	二甲基对氨基苯甲酸辛酯(3.0%)、维生素E醋酸酯(0.1%)芦荟提取物(0.2%)、天然油	〔63〕
防晒油	4-羟基-4-甲氧基二苯甲酮(6.0%)、水杨酸高蓋酯(5.0%)、对甲氧基肉桂酸辛酯(7.5%)、十八(碳)烯-马来酸酐共聚物(3.0%)	〔64〕
防水防晒乳液(无水)	2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮(4.2%)、甲氧基肉桂酸辛酯(7.4%)、二甲基硅氧烷	〔65〕
UVA/UVB防晒乳液	含铈和锆氧化物(平均粒径0.01μm,10.0%)	〔66〕
含TiO_2防晒剂	含TiO_2(粒径0.01~0.15μm)和聚内烯酸钠(Carbopol 940,0.3%)	〔67〕
吸收UV唇膏	氧化锌(比表面为20~30m^2/g),透明状	〔68〕
防晒粉底	氧化锌盖尼龙粉(20.0%)、SiO_2覆盖云母(40.0%)、SiO_2覆盖滑石粉(20.45%)、维生素E	〔69〕
含氧化铈防晒乳液	氧化铈(0.03μm,5.0%)	〔70〕
防晒乳液	2-羟基-4-甲氧基二苯酮-5-磺酸钠盐(2.0%)、TiO_2(30μm,1.0%)	〔71〕
W/O防晒乳液(SPF=11)	TiO_2(10.0%)、烷基化聚乙烯吡咯烷酮	〔72〕

续表

名称	使用的防晒剂和说明	参考文献
防晒乳液	维生素E异硬脂酸酯(8.0%)	[73]
皮肤晒黑凝胶	二羟基丙酮(DHA,5.0%)、环状二甲基硅氧烷(5.0%)	[74]
人工晒黑乳液	二羟基丙酮(DHA,3.0%)、聚丙烯酸树脂(Carbopol 934,0.2%,Carbopol 980 0.15%)、丙烯酸盐/C_{10}～C_{30}烷基丙烯酸酯共聚物(0.15%)	[75]
晒黑乳液	*N*－乙酰－L－酪氨酸(3.0%)、假叶树和七叶树果提取物(5.0%)	[76]
晒黑霜	7－脱氢胆甾醇(0.5%)	[77]
人工晒黑液	前列腺素E_1(PGE$_1$,Prostaglandin E_1)(0.01%)、乙醇(69.79%)	[78]
晒黑加速剂	茶碱(1.0%)、葡萄酸铜(0.02%)、单甲基硅烷三醇乳酸酯(0.50%)、鳄梨油(0.8%)、维生素E醋酸酯	[79]
活化酪氨酸防晒霜	对甲氧基肉桂酸辛酯(3.0%)、*N*－乙酰基酪氨酸乙酯(0.7%)、三磷酸腺苷二钠盐(0.03%)、二磷酸腺苷二钠盐	[80]
皮肤古铜色晒黑膏	L－酪氨酸(0.2%)、苯丙氨酸(0.1%)、天冬氨酸(0.1%)、七叶皂苷(0.05%)、葡萄酸铜(0.01%)、胡萝卜油树脂(0.15%)、贯叶连翘提取物(1.0%)、二羟乙基丙酮(0.5%)	[81]
皮肤晒黑乳液	黑色素释放因子(牛)(10.0%)、甘草亭酸单钾盐(6.0%)	[82]
自晒黑喷剂	二羟基丙酮(5.0%)	[83]
无日照晒黑剂	二羟基丙酮(3.0%)、6－羟基吲哚(0.5%)	[84]
皮肤晒黑乳液	7－脱氢胆甾醇(0.5%)	[85]
皮肤晒黑乳液	5,6－亚甲基吲哚(1.0%)	[86]
抗脱皮防晒剂	α－羟基丁酸(5.0%)、甲氧基肉桂酸辛酯(1.5%)、丁基甲氧基苯甲酰－甲烷(0.5%)	[87]
皮肤晒黑乳液	胶原水解产物、酪氨酸、三磷酸腺苷(5.0%)(Unipertan 242)	[88]

注：表中组成(%)均指质量分数

第六节 防晒制品配方实例[36,89～92]

一、防晒膏霜

配方3－6－1 **耐水防晒膏(SPF 34)[90](质量分数/%)**

组分A	硬脂酸	4.0		辛基十二烷基新戊酸酯	10.0
	十六醇	1.0	组分B	去离子水	53.9
	DEA十六醇磷酸酯	2.0		甘油	5.0
	PVP/二十(碳)烯共聚物	3.0	组分C	聚丙烯酸树脂(Carbopol 940)	0.1
	二甲基硅氧烷	0.5		去离子水	0.9
	对甲氧基肉桂酸辛酯	7.5	组分D	三乙醇胺	0.1
	4－羟基－4－甲氧基二苯甲酮	6.0		香精，防腐剂	适量
	水杨酸辛酯	5.0			

配方3-6-2 防晒膏(SPF 30)[89](质量分数/%)

组分A	肉豆蔻酸异丙酯	7.0
	辛基二甲基对氨基苯甲酸酯	8.0
	甲氧基肉桂酸辛酯	7.5
	4-羟基-4-甲氧基二苯甲酮	5.0
	邻氨基苯甲酸蓋酯	5.0
	硬脂酸	3.0
	硬脂酸单甘酯	4.0
	十六醇	1.0
	PEG-40硬脂酸酯	1.5
组分B	黄原胶	0.3
	DEA-十六醇磷酸酯	8.0
	甘油	3.5
	去离子水	加至100.0
组分C	香精、防腐剂	适量

配方3-6-3 含TiO_2防晒膏(SPF 25)[89](质量分数/%)

组分A	二甲基对氨基苯甲酸辛酯	8.0
	4-羟基-4-甲氧基二苯甲酮	5.0
	甲氧基肉桂酸辛酯	6.0
	环状二甲基硅氧烷	10.0
	硬脂酸单甘酯SE	5.0
	苯基二甲基二苯甲酮	2.0
	十六-十八醇、十六-十八醇醚	2.0
	十六醇	1.0
	棕榈酸辛酯	10.0
组分B	对甲氧基肉桂酸二乙醇胺	8.0
	甘油	5.0
	TiO_2	3.0
	黄原胶	0.2
	羟乙基纤维素	0.1
	去离子水	加至100.0
组分C	香精、防腐剂	适量

配方3-6-4 耐水W/O防晒膏(SPF 10~12)[89](质量分数/%)

组分A	白矿油、羊毛醇	5.0
	棕榈酸异丙酯	10.0
	蜂蜡	8.0
	失水山梨醇倍半油酸酯	2.0
	白矿油	25.0
	甲氧基肉桂酸辛酯	6.0
	4-羟基-4-甲氧基二苯甲酮	4.0
组分B	蜂蜡	0.4
	丙二醇	5.0
	防腐剂	适量
	去离子水	加至100.0
组分C	香精	0.25

配方3-6-5　　含尼龙微球防晒膏(SPF 6～8)[88](质量分数/%)

组分A	十六醇	1.00	组分B	吐温-60	1.00
	硬脂酸单甘酯	7.00		甘油	4.00
	二甲基硅氧烷	0.50		尿囊素	0.10
	白矿油	8.00		三乙醇胺	0.70
	羊毛脂	0.50		去离子水	加至100.00
	硬脂酸	3.00	组分C	尼龙微球、甲氧基肉桂酸辛酯	8.00
	防腐剂	0.55	组分D	香精	0.10

配方3-6-6　　防晒润肤膏[89](质量分数/%)

组分A	蒙脱土(Gelwhite GP)	3.00	白矿油、羊毛醇(Amerchol L-101)	10.00
	黄原胶	1.00	吐温-80	2.00
	去离子水	46.90	失水山梨酸油酸酯	2.00
组分B	甘油	15.00	甲氧基肉桂酸辛酯(Parsol MCX)	3.00
	芦荟粉	0.10	防腐剂	适量
组分C	肉豆蔻酸异丙酯	17.00		

二、防晒乳液

配方3-6-7　　不油腻防晒乳液(SPF 18)(质量分数/%)

组分A	甲氧基肉桂酸辛酯	7.5		己二酸二异丙酯	5.0
	4-羟基-4-甲氧基二苯甲酮	5.0	组分B	聚丙烯酸树脂(Cabopol 941)	0.15
	邻氨基苯甲酸盖酯	5.0		防腐剂	适量
	硬脂酸单甘酯(自乳化型)	2.0		去离子水	加至100.00
	PEG-40硬脂酸酯	1.5	组分C	三乙醇胺(99%)	0.15
	十六醇	0.5	组分D	香精	0.25

配方3-6-8　　耐水防晒乳液(SPF 15)(质量分数/%)

组分A	白矿油	5.0		PVP/二十(碳)烯共聚物	2.5
	失水山梨醇倍半油酸酯	1.0	组分B	山梨(糖)醇(70%)	5.0
	辛基二甲基对氨基苯甲酸酯	7.5		丙烯酸/长链烷基甲基丙烯酸酯共聚物(Carbopol 1342)	0.2
	4-羟基-4-甲氧基二苯甲酮	3.0	组分C	去离子水	加至100.0
	水杨酸辛酯	3.0	组分D	三乙醇胺(99%)	0.5
	月桂醇醚-23	2.0		香精	0.5
	硬脂酸	2.0			

配方3-6-9　　高SPF防晒乳液(SPF 25)(质量分数/%)

组分A	甲氧基肉桂酸辛酯	7.5		羟乙基纤维素	0.15
	辛基二甲基对氨基苯甲酸酯	8.0		三乙醇胺(99%)	0.25
	4-羟基-4-甲氧基二苯甲酮	4.0		丙二醇	4.0
	邻氨基苯甲酸盖酯	3.5		香精	0.25
	PEG-100硬脂酸酯	2.0		防腐剂	适量
	十六醇、十六-十八醇醚-20	3.0		去离子水	加至100.0
组分B	聚丙烯酸树脂(Carbopol 942)	0.25			

配方3-6-10　　防晒乳液(SPF 10～12)(质量分数/%)

组分A	白矿油、羊毛醇	10.0		月桂醇醚-23	1.0
	硬脂酸	3.0	组分B	黄原胶	0.2
	辛基二甲基对氨基苯甲酸酯	6.0		三乙醇胺(99%)	0.5
	4-羟基-4-甲氧基二苯甲酮	2.5		香精	0.3
	可可脂	3.0		防腐剂	适量
	肉豆蔻酸异丙酯	5.0		去离子水	加至100.0

配方3-6-11　　含超细氧化锌的防晒乳液(SPF 21.5)(质量分数/%)

组分A	去离子水	52.8	组分D	甲氧基肉桂酸辛酯	7.50
	黄原胶(2%溶液)	15.0		硬酯酸单甘酯、PEG-100硬脂酸酯	3.00
	丙二醇	1.50		环状二甲基硅氧烷	1.00
	EDTA-Na_4	0.10			
组分B	肉豆蔻酸异丙酯	10.00	组分E	十六-十八醇、十六-十八醇醚-20	3.00
	DEA-油醇醚-3-磷酸酯	0.10			
组分C	氧化锌、二甲基硅氧烷(Z-Cote HP1)	5.00		丙二醇，咪唑烷基脲、对羟基苯甲酸甲酯和丙酯	1.00

配方3-6-12　含超细二氧化钛和芦荟胶的防晒剂(SPF 约33)[89](质量分数/%)

组分A	环状二甲基硅氧烷和二甲基硅氧烷/聚醚	18.50	组分B	丙二醇	1.50
				芦荟胶(1X Dec)	10.00
	环状二甲基硅氧烷	8.00		去离子水	29.00
	硬脂基三甲基硅烷、硬脂醇	4.00	组分C	丙二醇、咪唑烷基脲、羟基苯甲酸丙酯和甲酯	1.00
	羟基十八烷基羟基硬脂酸酯	2.00			
	二氧化钛，棕榈酸辛酯	25.00	组分D	氯化钠(20%水溶液)	1.00

配方3-6-13　　防晒乳液(质量分数/%)

组分A	DEA-十六醇磷酸酯	2.0	组分B	黄原胶	0.3
	硬脂酸单甘酯(自乳化)	2.0		丙二醇	5.0
	十六-十八醇	1.0		防腐剂	适量
	苯基二甲基硅氧烷	1.0		去离子水	加至100.0
	环状二甲基硅氧烷	2.0	组分C	香精	0.25
	辛基二甲基对氨基苯甲酸酯	7.0			

三、防晒凝胶

配方3-6-14　　水/醇防晒凝胶(SPF 5～7)(质量分数/%)

组分A	聚丙烯酸树脂(Carbopol 940)	0.75		丙二醇	22.0
	三乙醇胺(99%)	0.75	组分C	香精	0.25
	去离子水	加至100.00		吐温-20	0.50
组分B	乙基二羟丙基对氨基苯甲酸酯	4.0	组分D	防腐剂	适量
	乙醇	15.0			

配方3-6-15　　耐水防晒凝胶(SPF 30)(质量分数/%)

组分A	乙醇(95%)	69.30	组分D	PPG-15硬脂醇醚	10.20
组分B	羟乙基纤维素	1.00		甲氧基肉桂酸辛酯	7.50
组分C	丙烯酸盐/叔辛基丙烯酰胺共聚物(Dermacry1-79)	1.00		水杨酸辛酯	5.00
				4-羟基-4-甲氧基二苯甲酮	6.00

配方3-6-16　　耐水防晒凝胶(SPF 约为12)(质量分数/%)

组分A	白矿油，氢化丁烯/乙烯/苯乙烯共聚物、氢化乙烯/丙烯/苯乙烯共聚物(Geahlene 750)	65.00		香精	0.10
			组分B	甲氧基肉桂酸辛酯	7.50
				4-羟基-4-甲氧基二苯甲酮	4.00
	异硬脂酸异丙酯	20.80		水杨酸辛酯	2.00
	维生素E醋酸酯	0.50			

四、防晒油

配方3-6-17　　防晒油(SPF 估计15)(质量分数/%)

水杨酸辛酯	5.0	香精	1.0
邻氨基苯甲酸萜酯	3.5	环状二甲基硅氧烷	20.0
4-羟基-4-甲氧基二苯甲酮	4.0	苯基二甲基硅氧烷	5.0
辛基二甲基对氨基苯甲酸酯	8.0	白矿油	加至100.0
三癸基新戊酸酯	15.0		

配方3-6-18　　UVA/UVB防晒油(SPF 估计4～6)(质量分数/%)

水杨酸辛酯	5.0	香精	1.0
邻氨基苯甲酸萜酯	3.5	棕榈酸辛酯	31.4
霍霍巴油	2.0	维生素E醋酸酯	0.1
可可脂(固体)	2.0	白矿油	42.0
异十六醇	15.0		

配方3-6-19　　防晒油(SPF 估计3)(质量分数/%)

甲氧基肉桂酸辛酯	4.0	白矿油	35.0
棕榈酸辛酯	35.0	异十六醇	10.0
月桂醇乳酸酯	15.0	香精	1.0

配方3-6-20　含UVA/UVB尼龙微球防晒油(SPF 31~34)(质量分数/%)

组分A	异硬脂醇新戊酸酯	30.00		改性硅烷	25.00
	绣线菊油	10.00		防腐剂(Germaben Ⅱ)	1.00
	新戊基乙二醇二辛酸/二癸酸酯(Laponate NPGC-2)	28.00	组分B	尼龙-12、甲氧基肉桂酸辛酯、丁基甲氧基二苯甲酰甲烷	6.00

配方3-6-21　防晒油(质量分数/%)

环状二甲基硅氧烷	64.9	棕榈酸异丙酯	24.0
辛基二甲基对氨基苯甲酸酯	6.0	香精	0.1
辛酸/癸酸三甘油酯	5.0		

五、棒状防晒剂

配方3-6-22　防晒唇膏(SPF 估计8)(质量分数/%)

辛基二甲基对氨基苯甲酸甲酯	7.0	地蜡	6.0
4-羟基-4-甲氧基二苯甲酮	3.0	肉豆蔻醇乳酸酯	4.0
蓖麻油	适量	小烛树蜡	6.0
辛基癸醇	5.0	凡士林	5.0
蜂蜡	15.0	香精	0.5

配方3-6-23　防晒唇膏(SPF 15)(质量分数/%)

凡士林(药用级)	72.5	4-羟基-4-甲氧基二苯甲酮	3.0
白蜡	17.0	着色剂	适量
辛基二甲基对氨基苯甲酸酯	7.5	香精	适量

配方3-6-24　滑雪用棒状防晒剂(质量分数/%)

羊毛酸异丙酯	10.0	蜂蜡	9.00
乙酰化羊毛脂	5.00	小烛树蜡	6.00
辛基二甲基对氨基苯甲酸酯	3.50	羊毛油、羊毛醇醚-20	8.00
4-羟基-4-甲氧基二苯甲酮	0.50	香精、防腐剂	适量
羊毛油、棕榈酸异丙酯、蓖麻油	加至100.00		

配方3-6-25　棒状驱蚊晒黑制品(质量分数/%)

硬脂酸	4.00	DEA甲氧基肉桂酸酯	3.00
棕榈酸	4.00	氢氧化钠(粒状,97%)	1.70
肉豆蔻酸	2.00	去离子水	22.00
丙二醇	37.80	香精	2.00
避蚊胺(Metadephene)	20.00	着色剂、防腐剂	适量
油醇	3.70		

六、自晒黑和无日照晒黑制品

配方3-6-26　自晒黑(Self-Tan)UV防晒喷雾润肤剂(SPF 6)(质量分数/%)

组分A	乙醇(95%)	69.00	组分E	甲氧基肉桂酸辛酯	5.00
组分B	丙烯酸盐/辛基丙烯酰胺共聚物(Dermacryl-79)	1.00		邻氨基苯甲酸盖酯	3.00
				环状二甲基硅氧烷	3.00
组分C	去离子水	5.00		C_{12-15}烷基苯甲酸酯	7.50
	二羟基丙酮	5.00		维生素E醋酸酯	0.50
组分D	柠檬酸(20%溶液)	1.00			

配方3-6-27　无日照(Sunless Tan)晒黑乳液(质量分数/%)

组分A	硬脂醇醚-20	0.40	组分B	防腐剂(DMDM hydation)	0.25
	辛酸/癸酸三甘油酯	10.00	组分C	二羟基丙酮	3.50
	硬脂酸单甘油酯	3.00	组分D	对羟基苯甲酸丙酯	0.01
	十六醇	2.00		对羟基苯甲酸甲酯	0.15
	氢化植物油	2.50		甘油	3.50
	二甲基硅氧烷	1.00		去离子水	加至100.00

配方3-6-28　晒黑乳液[76](质量分数/%)

N-乙酰-L-酪氨酸	3.00	硬脂酸单甘酯、PEG-100硬脂酸酯	3.65
假叶树和七叶树果提取物(Peristem)	5.00	角鲨烷	1.00
三乙醇胺	2.00	肉豆蔻基乳酸酯	3.00
芝麻油	1.50	对羟基苯甲酸甲酯	0.30
硬脂酸	2.75	咪唑烷基脲	0.30
十六醇	0.80	去离子水	加至100.00

配方3-6-29　晒黑加速剂[79](质量分数/%)

茶碱	1.00	PEG-75羊毛脂	0.25
葡萄酸铜	0.02	鳄梨油	0.10
单甲基硅烷三醇乳酸酯	0.50	维生素E	0.05
硬脂酸钠	0.10	香精	0.30
白矿油	5.50	防腐剂	适量
硬脂酸单甘油酯	1.50	去离子水	加至100.00

配方3-6-30　无日照晒黑剂[84](质量分数/%)

二羟基丙酮	3.00	黄原胶	0.25
6-羟基吲哚	0.50	防腐剂	适量
丙二醇	20.00	去离子水	加至100.00

配方3-6-31　　皮肤晒黑乳液[88](质量分数/%)

聚丙烯酸树脂	0.30	胶原水解产物、酪氨酸，三磷酸腺苷 (Uni-pertan 242)	5.00
失水山梨醇月桂酸酯	5.00	咪唑烷基脲	0.30
吐温-20	2.00	蛋白水解产物	10.00
可可脂	4.50	三乙醇胺	1.22
对羟基苯甲酸甲酯	0.25	香精	0.25
对羟基苯甲酸丙酯	0.10	去离子水	加至100.00
二甲基硅氧烷(DC 200)	3.00		

七、气雾剂型防晒制品

配方3-6-32　　手按泵型防晒喷剂(SPF 15)(质量分数/%)

环状二甲基硅氧烷	20.0	水杨酸辛酯	5.0
乙醇(95%)	25.0	4-羟基-4-甲氧基二苯甲酮	6.0
己二酸二异丙酯	20.0	PVP/十六(碳)烯共聚物	3.0
棕榈酸异丙酯	13.5	香精	适量
辛基二甲基对氨基苯甲酸酯	7.5		

注：本配方可作为基质用于气雾剂型防晒剂，基质：推进剂=80：20

配方3-6-33　　耐水防晒摩丝(SPF 11)(质量分数/%)

组分A	二甲基硅氧烷	10.0		维生素E醋酸酯	0.1
	乙基二羟丙基对氨基苯甲酸酯	3.5	组分B	羟丙基纤维素	0.5
	4-羟基-4-甲氧基二苯甲酮	3.0		三乙醇胺(99%)	0.5
	对氨基苯甲酸甘油酯	3.0		乙醇(95%)	20.0
	硬脂酸	4.0		去离子水	加至100.0
	十六醇	0.5	充装	基质：推进剂=90：10	

配方3-6-34　　耐水防晒摩丝(SPF 10)(质量分数/%)

组分A	硬脂酸	5.0	组分B	羟乙基纤维素	0.3
	硬脂醇	1.5		三乙醇胺(99%)	0.75
	水杨酸辛酯	5.0		乙醇	15.0
	4-羟基-4-甲氧基二苯甲酮	3.0		防腐剂	适量
	辛基二甲基肉桂酸酯	3.0		去离子水	加至100.00
	PVP/十六(碳)烯共聚物	3.0	充装	基质：推进剂=95：5	

八、晒后皮肤护理

配方3-6-35　　晒后皮肤修复乳液(质量分数/%)

组分A	吐温-60	5.00	组分B	咪唑烷基脲	0.30
	失水山梨醇硬脂酸酯	3.00		丙二醇	2.00
	硬脂酸甘油酯、PEG-100硬脂酸酯	2.00		透明质酸钠(Hyasol-BT)	5.00
				水、糖蛋白(Revitalin-BT)	5.00
	十六醇	2.50		去离子水	61.40
	肉豆蔻酸异丙酯	8.00	组分C	糖蛋白、磷脂酰酯、棉籽糖、蔗糖、β-谷甾醇(Fitobroside)	5.00
	苯氧基乙醇,对羟基苯甲酸甲酯、乙酯、丙酯和丁酯	0.50			
				香精	0.30

配方3-6-36　　抗炎晒后凝胶(质量分数/%)

组分A	聚丙烯酸树脂(Carbopol 940)(w=2%分散液)	20.00		去离子水	33.84
			组分C	透明质酸钠	2.00
	甘油	3.00		去离子水	5.00
	PEG-20甲基葡萄糖二硬脂酸酯(Glucam E-20)	3.00	组分D	绣线菊提取物、胡妥(hydrocotyl)提取物、氨基酸(消炎剂,Phytoamine Complex)	5.00
组分B	苯氧基乙醇	0.75			
	去离子水	20.00	组分E	三乙醇胺	0.36
	EDTA-Na_4	0.05		去离子水	2.00
	丙二醇	5.00			

配方3-6-37　　晒后护肤膏(质量分数/%)

组分A	去离子水	87.5	组分B	三乙醇胺	0.25
	咪唑烷基脲	0.30	组分C	鳄梨油	7.00
	凯松-CG(防腐剂)	0.05		贯叶连翘油溶性提取物	3.00
	EDTA-Na_2	0.10	组分D	香精	0.25
	丙烯酸盐/C_{10-30}烷基丙烯酸酯	0.25	组分E	聚丙烯酰胺、异石蜡烃、月桂醇醚-7	0.75
	共聚物(Carbopol 1342)	1.00			
	甘草亭酸				

九、其他防晒制品

配方3-6-38　　含海藻防晒护发凝胶(质量分数/%)

组分A	聚丙烯酸树脂(Carbopol 940)	0.60		生物类黄酮糖苷复合物(Dermascreen)	2.00
组分B	去离子水(冷水)	72.00			
组分C	三乙醇胺	0.10		二甲基硅氧烷共聚物	2.00
组分D	乙醇	14.00		对羟基苯甲酸甲酯	0.25
	2-羟基-4-甲氧基-二苯酮-5-磺酸	1.00		对羟基苯甲酸丙酯	0.05
				海藻提取物、山梨醇(Ormagel XPU)	6.00

配方3-6-39　运动员用耐水防晒酊剂(Sunscreen Sport tint)(质量分数/%)

组分A	硅酸铝镁(Veegum Ultra)	1.60		二氧化钛	6.96
	黄原胶	0.40	组分E	异十六醇	3.00
组分B	去离子水	70.40		辛基甲基氧基肉桂酸酯	3.00
组分C	丙二醇	5.00		白矿油,羊毛醇	2.00
	氧化铁	0.67		油醇醚-3磷酸酯	2.20
组分D	锰紫	0.10	组分F	PVP	0.40
	滑石粉	4.27		防腐剂、香精	适量

配方3-6-40　男运动员体用防晒乳液(质量分数/%)

组分A	去离子水	73.80	组分B	环状二甲基硅氧烷	6.00
	聚丙烯酸树脂(Carbopol 934, 2%水溶液)	5.00		辛基二甲氧基肉桂酸酯	5.00
				$C_{12\sim15}$醇苯甲酸酯	2.00
	丙二醇	2.00		肉豆蔻酸异丙酯	2.00
	金缕梅精馏物	1.00		薄荷酮甘油缩醛	0.50
	鳄梨提取物	0.50		香精	0.20
	银杏叶提取物	0.50	组分C	丙烯酸盐/$C_{10\sim30}$烷基丙烯酸酯共聚物	0.30
	吐温-80	0.40			
	EDTA-Na_4	0.10	组分D	三乙醇胺(99%)	0.50
	二羟甲基二甲基己内酰脲、碘丙基丁氨基苯甲酸酯(Glydant Plus)	0.20			

配方3-6-41　SPF底粉(质量分数/%)

组分A	滑石粉	加至100.00		云母、二氧化钛	3.00
	氧化铁	适量		异硬脂酸异丙二醇酯	3.00
	防腐剂	适量		香精	适量
组分B	尼龙-12、辛基甲氧基肉桂酸酯	8.00			

参 考 文 献

〔1〕Kintish, L., The Battle of the Sun, S.C.C.S., Vol.69, No.5, 42~48(1993)
〔2〕Henderson, C., Star Wars—the sequel, SPC, Vol.66, No.3, 18~21(1993)
〔3〕Whecler, C.D., Practicing Safe Sun: The Latest Sun Care Products, S.C.C.S., Vol.71, No.5, 42~50(1995)
〔4〕Shaw, A.H., Sunscreen Symposium, S.C.C.S., Vol.69, No.11, 52~54(1993)
〔5〕Gibbs, G., Sun Care: Raising the stakes, SPC, Vol.68, No.3, 27~33(1995)
〔6〕Jones, L., Sun Care: Protection at a Price? , SPC, Vol.67, No.3, 25~28(1994)
〔7〕Trullas, c. et al., The IR Factor, SPC, Vol.68, No.3, 35~37(1995)
〔8〕Sayne, R.M., Action Spectra; Sunlight and You, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.5, 59~62(1992)
〔9〕Sayre, R.M., Sunlight Risk and Now Suncreens work, Cosmetics & Toiletries, Vol.107,

No.10, 105~109(1992)
〔 10 〕 Parrish, J.A. et al., Erythema and melanogenesis action spectra of normal human skin, Photochem Photobiol, 36, 187~192(1982)
〔 11 〕 Kligman, L.H. et al., An action spectrum for ultraviolet induced elastosis in hairless mice: Quantification of elastosis by image analysis, Photochem Photobiol 53, 237~242(1991)
〔 12 〕 Gruiji, F.R.De. et al., Action spectra for carcinogenesis, in physiological Effects of UVA Radiation, Urbach, F. eds, Overland Park, Kansas: Valdenmar Publishing Co(1991)
〔 13 〕 Berger, D.S., The Theory of Sunscreens and Suntanning, in the Chemistry and Manufacture of Cosmetics, 2nd Ed, Vol.Ⅲ, deNavarre, M.G. eds, Continental Press, 1975, pp.159~172
〔 14 〕 Wilkinson, J.B. et al., Harry's Cosmeticology, 7th Edition, George Godwin, London, 1993, pp. 222~263
〔 15 〕 Wilmott, J.M., Tanning Accelerators, in Sunscreens: Development, Evaluation, and Regulatory Aspects, Lowe, N.J. eds, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1990, pp.279~298
〔 16 〕 Raab, W., The Use of Tanning Accelerators: Sense, Nonsense or Danger, Cometics & Toiletries, Vol.104, No.5, 67~78(1989)
〔 17 〕 Nacht, S., Melanin－Nature's Photoprotector, SPC, Vol.67, No.3, 33~37(1994)
〔 18 〕 Rieger, M.M., The Merits of Melanin, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.5, 41~42(1992)
〔 19 〕 Rieger, M.M., Melanin: Its Role in Human Photoprotection, Cosmetics & Toiletries, Vol.109, No.6, 17(1994)
〔 20 〕 Kurz, T., Formulating Effective Self－Tanners with DHA, Cosmetics & Toiletries, Vol. 109, No.11, 55~61(1994)
〔 21 〕 Kurz, T., Self－tanning with DHA, SPC, Vol.67, No.3, 41~43(1994)
〔 22 〕 Gallager, K.F., Self－tanning with the walnut way, SPC, Vol.67, Nol.3, 43(1994)
〔 23 〕 Tur, W., Tanning Accelerators: Increasing the Effectiveness, Cosmetics & Toiletries, Vol.105, Nol.12, 79~85(1990)
〔 24 〕 Muller, A., Two Tyrosine－Based Suntan Activators, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.10, 125~132(1992)
〔 25 〕 Young, A.R., 5－Methoxypsoralen－Containing Sunscreens, in Sunscreen: Development, Evaluation, and Regulatory Aspects, Lowe, N.J. et al. eds, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1990, pp.299~311
〔 26 〕 Jackson, E.M., A Toxicologist's View－UVA Sunscreens Left As Is in 1993 Sunscreen TFM, Cosmetics & Toiletries, Vol.108, No.7, 41~43(1993)
〔 27 〕 Ferguson, J. UVA－The Neglected Wavelengths? , SPC, Vol.63, No.5, 47~52(1990)
〔 28 〕 Gonzenbach, H.U. et al, UVA Sunscreen In Vivo Effectiveness Measurements, Cosmetics & Toiletries, Vol.106, No.11, 79~84(1991)
〔 29 〕 Mark, R, et al, Testing Sunscreens for UVA Protection: A Proposed Method, Cosmetics & Toiletries, Vol.105, No.12, 63~66(1990)
〔 30 〕 Chardon, A. et al, Comparing Suntans from Actual Sun Using Various SPF Sunscreens, Cosmetics & Toiletries, Vol.108, No.9, 79~92(1993)

〔31〕 Lowe, N.J. Sun Protection Factor, Comparative Techniques and Selection of Ultraviolet Sources, in Sunscreen: Development Evaluation, and Regulatory Aspects, Lowe, N.J. eds, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1990, pp.379~393
〔32〕 Cole, C.A. et al, In Vitro Models for UVB and UVA Photoprotection, in Sunscreen; Development, Evaluation, and Regulation Aspects, lowe, N.J. eds, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1990, pp. 395~404
〔33〕 Sellers, R.L. et al, An Instrument for In-Vitro Determinations of SPF, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.10, 119~123(1992)
〔34〕 Sayre, R.M., Correlation of In-Vivo Tests, In-Vitro SPF Predictions, Cosmetic & Toiletries, Vol.108, No.2, 111~113(1993)
〔35〕 Jackson, E.M. A Toxicologist's Veiw-UVA Sunscreens Left As Is in 1993 Sunscreen TFM, Cosmetics & Toiletries, Vol.108, No.7, 41~43(1993)
〔36〕 Klein, K., Formulating Sunscreen Products, in Sunscreen: Development, Evaluation, and Regulation Aspects, Low, N.J. et al eds, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1990, pp.235~266
〔37〕 Maes, D. et al., New Advances in Photoprotection, Cosmetics & Toiletries, Vol.105, No.12, 45~52(1990)
〔38〕 Klein, K., Sunscreen Formulation: So what's New? , Cosmetics & Toiletries, Vol.105, No.12, 91~94(1990)
〔39〕 Klein, K., Menthyl Anthrannilate: The UVA Alternative of the '90s, Cosmetics & Toiletries, Vol.105, No.12, 75~78(1990)
〔40〕 Dahms, G.H., Formulating with A Physical Sun Block, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.10, 87~92(1992)
〔41〕 Mark, A. et al., Zinc oxide, An Old Friend to the Rescue, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.10, 111~116(1992)
〔42〕 Brown, M.W. et al., Testing UVA and UVB Protection From Micofine Titanium Dioxide, Cosmetics & Toiletries, Vol.105, No.12, 69~73(1990)
〔43〕 Armanini, L., The Use of Pearlescent Pigments As UV Sunscreeners, Cosmetics & Toiletries, Vol.106, No.3, 53~55(1991)
〔44〕 Briand, x. et al., Antiradical Protector From Marine Algae, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.8, 77~80(1992)
〔45〕 Bobin, M.F. et al., UVA/UVB Absorption Properities of Natural Products, Cosmetics & Toiletries, Vol.109, No.11, 63~70(1994)
〔46〕 Sayre, R.M., In Vitro Sunscreen Testing: The Vehicle Effect, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.9, 105~112(1992)
〔47〕 Dahms, G.H., Choosing Emollients and Emulsifiers for Sunscreen Products, Cosmetics & Toiletries, Vol.109, No.11, 45~52(1994)
〔48〕 Amalric, C., Sun Cane Emulsions Using Cetearyl Glucoside, Cosmetics & Toiletries, Vol.109, No.10, 71~74(1994)
〔49〕 Guth, J., Versatility in Sun Protection Acrylates 1t-octylpropenamide Copolymer, Cosmetics & Toiletries, Vol.105, No.12, 87~90(1990)
〔50〕 Fairhust, D., Submicron Encapsulation of Organic Sunscreens, Cosmetics & Toiletries, Vol.110, No.9, 47~50(1995)
〔51〕 DE 3,803,537(1988)

〔 52 〕 EP 255,152(1988)
〔 53 〕 JP 01,135,886(1989); JP01, 135,887(1989)
〔 54 〕 JP 01 29,303(1989)
〔 55 〕 EP 313,347(1989)
〔 56 〕 WO 94 04,131(1994)
〔 57 〕 US 4,940,577(1990)
〔 58 〕 US 4,840,788(1989)
〔 59 〕 EP 281,288(1988)
〔 60 〕 JP 01,160,914(1989)
〔 61 〕 US 4,810,489(1989)
〔 62 〕 US 4,781,914(1988)
〔 63 〕 US 5,047,232(1990)
〔 64 〕 US 4,940,571(1990)
〔 65 〕 US 4,894,222(1990)
〔 66 〕 JP 04 05,223(1992)
〔 67 〕 DE 3,941,543(1990)
〔 68 〕 JP 02,289,506(1990)
〔 69 〕 JP 01,190,625(1989)
〔 70 〕 JP 01,190,626(1989)
〔 71 〕 JP 02,279,621(1990)
〔 72 〕 DE 3,824,999(1989)
〔 73 〕 JP 02,264,712(1990)
〔 74 〕 FR 2,698,267(1993)
〔 75 〕 WO 92 17,159(1992)
〔 76 〕 EP 328,099(1989)
〔 77 〕 JP 01,261,326(1989)
〔 78 〕 EP 302,147(1989)
〔 79 〕 EP 380,335(1990)
〔 80 〕 GB 2,198,042(1988)
〔 81 〕 FR 2,612,776(1988)
〔 82 〕 JP 02,178,220(1990)
〔 83 〕 WO 94 12,146(1992)
〔 84 〕 EP 456,545(1991)
〔 85 〕 CA 2,011,812(1993)
〔 86 〕 US 4,968,497(1991)
〔 87 〕 EP 261,812(1988)
〔 88 〕 WO 92 20,321(1992)
〔 89 〕 Sun Products Formulary, Cosmetics & Toiletries, Vol.109, No.11, 71~94(1994)
〔 90 〕 Sun Products – Formulary, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.10, 133~152(1992)
〔 91 〕 Gels & Sticks Formulary, Cosmetics & Toiletries, Vol.108, No.7, 82~83(1993)
〔 92 〕 Williams, DF., Chemistry and Technology of the Cosmetics and Toiletries Industry, Blackie Academic & Professional, Lodon, 1992, pp.125~135

第七章　皮肤增白或漂白制品

民间传说和历史记载都表明，公元前人类就已开始利用各类动物和植物调制品涂抹面部或身体，以保持肌肤的洁白和幼嫩。克雷欧帕拉(Cleaopatra)王后外出旅行时总带着一群牛，其目的是用酸牛奶来洗澡以保持皮肤洁白柔软。按现在的说法就是用其中的乳酸来软化皮肤的角质层，促进皮肤代谢，达到美容的效果。法国路易十四王后用酒洗脸，现今的科学说法是其中含有酒石酸，因而可以化学换肤。[1] 长期以来，人们常用新鲜植物和水果汁调制面膜粉，对面部皮肤进行增白处理。皮肤增白制品也称为祛斑化妆品，在我国列为特殊用途化妆品。皮肤增白制品在化妆品市场中一直占有一定的份额，近年来，随着美容医学的发展，皮肤增白化妆品很受消费者欢迎。一些新的皮肤增白的活性添加剂也不断地出现，并且把增白、换肤与抗衰老结合起来，从单纯增白或漂白的目的，转变为对皮肤新陈代谢过程的控制，达到保持肌肤青春常驻的效果。

第一节　皮肤色泽和脱色(素)作用机理[2~4]

皮肤色泽受表皮和真皮内色素体系的影响，它主要由三种主要因素决定：(a) 真皮和表皮细胞提供黄－白色的天然色背景，主要是胡萝卜素类物质产生的颜色，颜色深浅取决于皮层的厚度。(b) 上层皮肤的血管中血红蛋白产生红至蓝色调，氧合血红蛋白产生红色，静脉血中的还原血红蛋白产生蓝色，两者结合产生的色泽取决于两者含量、血管的扩散程度、与表皮接近的程度和血液氧化作用的程度。(c) 构成种族皮肤色泽差别的主要因素是胡萝卜素和黑色素，其中黑色素(包括棕至黑色的黑色素)是最重要。

本篇第一章和第六章已讨论了黑色素的形成过程和机理。皮肤黑色素代谢受体内神经－内分泌因素的调节。脑垂体中叶分泌促黑色素细胞激素(MSH)可通过提高血清铜的含量使酪氨酸酶活性增加，刺激黑色素增多。肾上腺皮质激素及甲状腺素能促进黑色素细胞生长黑色素。此外，日照也有相似的作用。皮肤内的交感神经纤维直接与黑色素细胞联结。从交感神经来的黑色素抑制因子对MSH有拮抗作用，并能通过内分泌系统间接地抑制黑色素的代谢，下丘脑可产生促黑色素细胞激素抑制因子(MIF)抑制黑色素生成。

脱色(素)作用的主要机理是干扰色素的产生和色素颗粒的转移过程。具有这种性质的化合物可能的作用模型有多种，其中包括具有下列性质的化合物：

① 选择性地破坏黑色细胞。

② 抑制黑色质粒形成和改变其结构。

③ 抑制酪氨酸酶的生物合成。

④ 抑制黑色素的生成。

⑤ 干扰黑色质粒的迁移。

⑥ 对黑色素有化学作用或增加角质细胞黑色质粒的降解。

⑦ 能促进或激励皮肤细胞再生和更新。

一些取代酚类具有对黑色细胞专一的毒性作用，如4－异丙基邻苯二酚、羟基苯甲醚、对苯二酚单乙醚。对苯二酚对功能的黑色细胞有相似的毒性，它不仅影响黑色质粒的生成、黑化和降解，而且，会使膜细胞浆破坏。通过对对苯二酚单甲醚和4－异丙基邻苯二酚的研究结果表明，酪氨酸酶使这些化合物转变为具有高度毒性的氧化产物，可能为自由基，这些自由基引发脂质过氧化作用，结果使黑色细胞的脂蛋白膜受到不可逆的损害，使细胞死亡。

皮肤增白制品的作用主要包括减少色素沉积，使已存在黑色素脱色或防止新的黑色素形成，增加皮肤代谢作用，使失活表皮及时剥离或脱落。

第二节　皮肤增白制品

一、皮肤增白功能组分

皮肤增白制品所使用的增白功能组分包括下列各种：

(一) 乳白覆盖剂

合适的美容化妆品可达到暂时性改变皮肤色调的明显效果，市售的这类化妆品有些是专门掩盖瑕疵和皮肤颜色缺陷的。这类产品含有较大量的白色或浅色的颜料，如二氧化钛、氧化锌、滑石粉、高岭土和氯氧化铋等。这类产品将在美容化妆品部分讨论。

(二) 氧化剂

在美国次氯酸钠和过氧化氢曾用作皮肤增白剂，但现今很少使用于化妆品，只是皮科医生和专业美容师用来处理局部斑点或用作头发漂白剂。其主要问题是氧化作用较强，不易控制，容易损伤皮肤。

(三) 汞的化合物

汞的化合物是最早被用作皮肤增白的活性物，曾经使用过红氧化汞和氯化亚汞，但最有效的是氯化汞和氯化氨基汞($NH_2 \cdot HgCl$)。

氯化汞与皮肤反应时，产生盐酸，引起脱皮，而氯化氨基汞则不会发生使皮肤脱皮现象。通过取代酪氨酸酶作用所需的铜，可能对酪氨酸酶有抑制作用。近年来，尽管一些公司声称，使用汞化合物增白剂的投诉只有十分之一比率，但对其引起的毒性可能性还存在忧虑，在英国和美国已将含汞化合物的皮肤增白制品列为药品，并且需在标签上标明其毒性，不准用于皮肤增白化妆品。后来，还发现汞的化合物有积聚作用。

在我国，禁止汞化合物用于化妆品，但可用于皮肤药膏，治疗各种皮肤病和褐斑(肝斑)。

(四) 对苯二酚

对苯二酚是较常用的皮肤增白剂，在雪花膏中添加质量分数为1.5%～2%的对苯二酚可有效地使皮肤增白，但不会引起永久性的色素沉淀作用的消失。活体和体外临床试验已证实，对苯二酚能完全抑制酶使酪氨酸氧化成3，4－二羟基苯丙酸(图1－4)，禁阻黑色素形成。

有文献报道，质量分数为2%～3%对苯二酚不会引起皮肤过敏，超过5%可能引起致敏作用。尽管如此，一些制造商为了增强使用效果，用量多为质量分数达5%，甚至8%～10%。然而，欧共体法规规定用量质量分数为2%并需在标签上写明用量。

美国FDA专家组认为对苯二酚是安全有效的皮肤增白剂，建议所有这类产品应标出含量，应提醒消费者，该产品若暴露于阳光下能很快地逆转增白作用。

用于治疗目的产品一般使用质量分数为2%或3%对苯二酚的膏霜，它可涂于过度色素沉积的皮肤上，每天两次，几周后，色素沉淀会显著地减少，有时，可能需六个月才有明显的效果。

对苯二酚是白色的结晶，熔点为170～171℃，溶于水(1∶14)，易溶于乙醇和乙醚。在空气中，由于氧化，溶液变棕色，如果溶液呈碱性，氧化作用更急速，则必须添加稳定剂。配方中常用亚硫酸氢钠或偏亚硫酸氢钠作为稳定剂，有时也可添加小量的抗坏血酸。配方一般选用微酸性(pH4～6)。制造时必须使用不锈钢或玻璃衬里的设备。为避免产品变色，需减少与空气接触。

对苯二酚常与视黄酸和皮质类甾醇(如地塞米松)复配使用，有协同效应可增加其使用效果。

有些对苯二酚衍生物，如对苯二酚单甲醚和乙醚、对苯二酚单苯醚也曾被用作皮肤增白剂，但可能会引起一些副反应，如皮炎和致敏等，所以，有些国家已禁用。

(五) 邻苯二酚及其衍生物

邻苯二酚及其衍生物会引起色素细胞的破坏，但有效性较对苯二酚差。一些邻苯二酚的衍生物，如甲基、羧基和异丙基取代的邻苯二酚也是较有效的皮肤增白剂。

(六) 维生素C酸及其衍生物

维生素C酸(又名抗坏血酸)及其衍生物的结构和特性已在第一篇第十一章第一节中讨论过。维生素C酸在生物氧化及还原作用中和细胞呼吸中起重要作用。长期以来，维生素C在皮肤科临床治疗中用作口服药，以治疗肝斑或里尔黑皮症等后天性色素沉积症，起到明显的效果。维生素C可抑制皮肤上异常色素沉着，以及酪氨酸－酪氨酸酶的反应而起到抗酶化作用，此外，还具有使酪氨酸产生的中间体多巴色素还原的作用，阻止黑色素的生成。

由于水溶性维生素C不稳定，又不易被皮肤吸收，为此，现已开发出稳定性和吸收效果都良好的维生素C棕榈酸酯和维生素C磷酸酯镁盐。

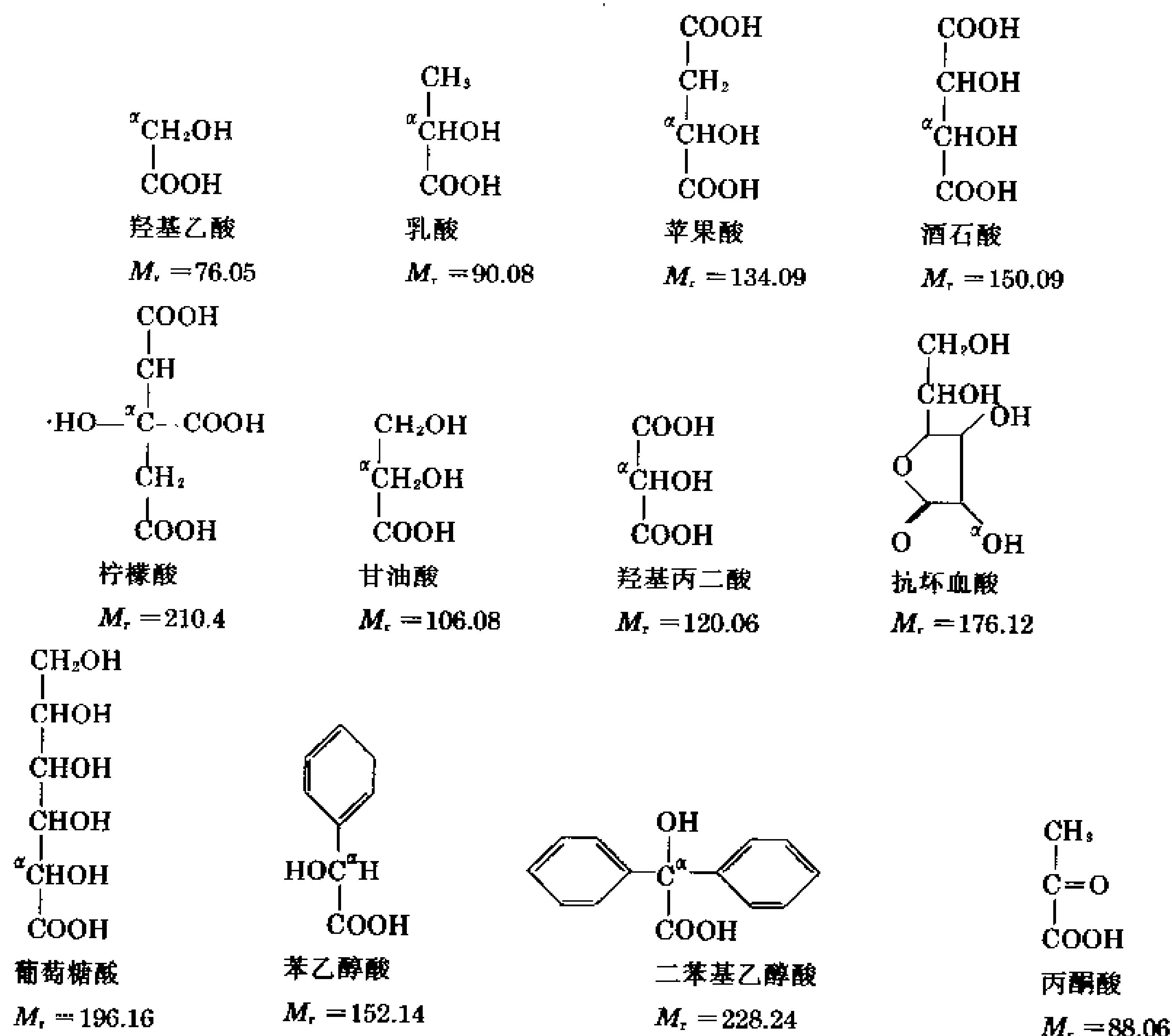
(七) 维生素A及其衍生物[5,6]

维生素A及其衍生物的结构和特性已在第一篇第十一章第一节中讨论过。维生素A的主要功能是使表皮组织和视力保持正常状态。维生素A能与成纤维细胞和表皮细胞的结合蛋白(CRABP)结合，它直接或间接地激励细胞的新陈代谢，影响细胞增生、分裂、角化、皮脂分泌、炎症、免疫反应和防止某些新生肿瘤的产生。维生素A已较广泛地用于抗衰老护肤制品，也是一种换肤方法(Skinpeeling)活性添加剂。维生素A的衍生物存在一些副反应，如皮炎、脱皮和红肿等不适症状。

目前，较多使用的是维生素A棕榈酸酯和乙酸酯。其疗效化妆品一般用量为10000～50000IU/g，一般化妆品1000～5000IU/g。

(八) α－羟基酸及其衍生物[7~11]

α－羟基酸(α－Hydoxy acids, AHAs)亦称为水果酸。水果酸是由水果提取出来的有机酸的统称。这些有机酸的共同点是在分子结构中α位置上有羟基(AHA)或酮基(AKA)，一般称为α－羟基酸(简写AHAs)或酮酸(AKAs)。在自然界里，这些有机酸存在于水果、蔗糖和酸乳酪等物质中。α－羟基酸的化学结构如下图：



其他α－羟基酸及其衍生物还有葡萄糖醛酸、2－羟基丁酸、2－羟基辛酸、丙酮酸乙酯和α－神经酰胺等，它们在不同程度上都表现出与常见的α－羟基酸相似的性能。在护肤品中使用AHAs多数是化学合成的化合物及其复配物。天然提取的AHAs是α－羟基酸的混合物，价格较昂贵。两者的功能相近，有些天然提取物对皮肤刺激性较低。

从临床和组织学的角度看，异常角化作用表现为表皮加厚和致密化，其主要是由于角质细胞粘着力增加，使正常脱皮速度下降。异常角化作用引起的皮肤病变包括鳞癣、粉刺、疣、各种类型的角化产物、湿疹、牛皮癣和一般的皮肤干燥。由此可见，控制角质细胞的粘着力，减少异常角化表皮的厚度，可能对治疗上述皮肤病变和防止皮肤老化是有效的办法。

Van Scott[6,8]曾证实，水、维生素A酮、AHAs和AKAs可控制角质细胞的粘着作用。AHAs在“换肤术”中用作皮肤角质层剥离剂(Exfoliative agent)，与强酸、强碱和硫醇等不同，也与其它变性剂如尿素和高浓度锂盐不同。AHAs不会引起角质层细胞解聚。当新

生角质层形成时，AHAs起着降低表皮角质细胞的粘着作用，使之容易成片脱落，改变表皮外观，增强了角质层的柔韧性，达到"换肤"作用。

此外，Van Scott还认为AHAs可能激励皮肤内聚葡糖胺和其他胞间基质的生物合成，使皮内形成较完美的毛细管网络，增强了皮肤的保水能力，皮肤显得更丰满，细小皱纹也可消除。还有一些文献认为，AHAs对角质蛋白有溶解作用，如乳酸具有软化皮肤的作用，可用作角蛋白溶剂，治疗疣和鸡眼之类的局部皮肤增厚症。

AHAs的使用效果的评价，包括皮肤细胞再生增长率和皮肤脱落评价，皮肤刺激性评价，皮肤生物物理性质、皮肤水合作用，皮肤平滑作用和皮肤皱纹减少的评价。皮肤细胞再生率的评价一般采用丹磺酰氯荧光测定评估法，配合脱落细胞测定求得皮肤细胞再生增长率(%)。对皮肤刺激性的评价是采用受试者鼻皱襞所受的刺激作用的主观感觉进行估定(分为1～5级)或用色度计记录受试者面颊受到刺激后皮肤红肿程度来确定刺激作用的强弱。实验结果列于表3－7－1。

表 3-7-1 一些羧酸的皮肤细胞再生增长率、刺激性和pH值之间的关系

试验羧酸	pH值	皮肤细胞再生增长率/%	刺激性
4%乳酸(LA)	3	35	2.8
	5	24	2.1
	7	13	1.2
4%羟基乙酸(GA)	3	34	2.9
	5	23	2.1
	7	10	1.1
4%水杨酸(SA)	3	42	3.0
	5	28	2.3
	7	12	1.2
0.5%低相对分子质量有机酸(TCA)	3	54	5+
	5	40	4.5
	7	14	1.7
3%乙酸(AA)	3	31	3.0
	5	21	2.1
	7	12	1.3
4%丙酮酸(PA)	3	23	2.4
	5	16	2.0
	7	9	1.2
5%柠檬酸(CA)	3	18	2.3
	5	14	2.1
	7	8	1.1

注：试验羧酸的浓度均为质量分数

为了综合评估AHA的效果，Smith[10]提出治疗指数(Therapeutic Index，简写TI)。治疗指数定义为皮肤细胞再生增长率与刺激性(指数)之比(表3－7－2)。从表3－7－2所列羧酸TI值差别看，没有一种羧酸效果特别突出。低相对分子质量有机酸(TCA)由于刺激性较

高，尽管皮肤细胞再生增长率较高，但TI值仍较其它羧酸低。柠檬酸的TI值较低，其它羧酸的TI值相近。质量分数为3%和5%是较常用的浓度，乳酸和羟基乙酸在这两种浓度下TI值相近。

AHAs使皮肤外观改变的短期效果较维生素A衍生物显著，它的短期效果是肯定的，但其长期使用抗衰老的效果还有待进一步的研究。Smith[10]对乳酸的中长期效果进行了初步的研究(表3－7－3)。研究采用水－乙醇体系(50/50)，另外，添加可拉豆提取物(w=5%)，历时8周，每天使用2次。

为了减轻AHAs制品的刺激性，最近，开始使用α－神经酰胺和L－乳酸的复配物，延时控制释放的含AHAs的海绵状微球，采用逐步增加浓度的系列产品(w=3%，4.5%，6%和7.5%L－乳酸)，让使用者有一适应过程，以达到更高的效果。

表 3-7-2　　各种羧酸的治疗指数(TI)

试验羧酸	治疗指数(TI)
5%乳酸	12.7
5%蜂蜜提取的乳酸	16.2
5%生物工程制备的乳酸	15.9
5%多种草莓提取的乳酸	8.7
5%热带水果提取的乳酸和柠檬酸	9.9
3%乳酸	12.0
5%羟基乙酸	12.6
5%甘蔗糖提取的羟基乙酸	12.4
3%羟基乙酸	11.9
5%苹果提取的苹果酸	11.1
5%低相对分子质量有机酸	8.7
3%乙酸	11.1
3%水杨酸	13.1
5%柠檬酸	8.7
3%羟基辛酸	11.6
3%马来酸	10.5

注：基质为pH4的水/醇溶液(50/50)，试验羧酸浓度均为质量分数

表 3-7-3　　乳酸的中长期使用效果(各种性质的改进/%)

试验物质	pH值	皮肤细胞再生增长率/%	皮肤牢度/%	水合作用/%	平滑作用/%	影线和皱纹/%
3%乳酸	3	33	35	23	44	55
3%乳酸	7	9	11	18	16	11

注：试验物质为质量分数为3%的乳酸

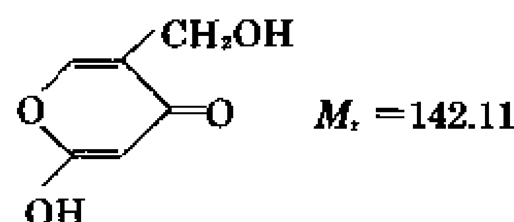
(九) 熊果苷[12,13]

熊果苷(Arbutin)是对苯二酚衍生的苷类，它的结构和特性见本书第二篇第十一章。

现已开发由葡萄糖为原料合成熊果苷的工艺。临床和应用试验证实熊果苷有抑制黑色素生成的作用，能在不影响细胞增殖的浓度下，对B－16黑素瘤细胞中黑色素形成有抑制作用。对褐斑、雀斑和晒斑有疗效，使用安全，已于1989年8月被日本厚生省认定为外用药。在化妆品中主要用作皮肤增白剂。

(十) 曲酸[14~18]

曲酸(Kojic Acid)又名曲菌酸(化学名为5－羟基－2－羟甲基－4－吡喃酮)，其结构式如下：



$M_r = 142.11$

曲酸是由葡萄糖经曲霉念珠菌在30～32℃下好氧发酵制得。曲酸存在于曲中，它是人们食用的东西，使用安全。近年来，大量的专利文献报道曲酸在化妆品中的应用。临床和应用试验结果表明，曲酸对人体皮肤的黑色素生成有较强的抑制作用，而且安全，无毒，不会引起白斑后遗症。曲酸与其它制剂(如SOD，胎盘提取物、氨基酸、防晒剂和各类植物提取物等)复配使用效果更好。曲酸主要用于皮肤增白制品[14]、抗衰老制品[15]、防晒制品[16]、增白洗面奶[17]和美容化妆品[18]。

二、皮肤增白制品配方的发展趋势

近年来，随着对皮肤结构、功能和新陈代谢的生物化学过程的深入了解，在皮肤学家和化妆品学家的共同努力下，使美容和皮肤医学更好地结合起来。一些美容化妆品从过去着重美学和心理学的因素，发展到美学和心理学与医学和生理学并重。皮肤增白制品也趋向于美容和护理并重，更加突出其功能和安全性。表3－7－4列出近年来有关皮肤增白制品的专利文献。从所列的活性物可看去当今皮肤增白制品配方的发展趋势。

表 3-7-4　　有关皮肤增白制品专利文献和使用的活性成分

名称	使用的增白活性成分和说明	参考文献
皮肤增白乳液	咖啡酸(2.35%)、对苯二酚(2.00%)、葡萄糖酸铜(6.00%)、二甲基亚砜(42.80%)	[19]
皮肤增白霜	甲基对苯二酚(0.01%)	[20]
皮肤增白液	1,3,5－三羟基苯和Eckol、尿囊素	[21]
皮肤增白液	4－甲基硫代间苯二酚(2.80%)	[22]
皮肤增白乳液	L－抗坏血酸－乙烯氧化物加成物(2.00%)，有较好的贮存稳定性	[23]
皮肤增白乳液	抗坏血酸－2－聚磷酸酯衍生物，有较好的贮存稳定性	[24]
皮肤增白乳液	抗坏血酸基亚油酸酯，防止黑色素生成，抑制皮肤变黑，使用安全	[25]
皮肤增白乳液	L－抗坏血酸－2－磷酸酯(3%)、对酪氨酸酶抑制作用达75%，禁阻黑色素生成，加强胶原形成	[26]
皮肤增白乳液	L－抗坏血酸－磷酸镁盐(3.00%)、蛋白葡聚糖提取物(10.00%)	[27]
皮肤增白乳液	抗坏血酸(2.00%)、海藻糖(2.00%)	[28]
皮肤增白液	SOD(3.12×10^{-5}nmol)、曲酸(1.00%)、乳酸(0.05%)	[29]

续表

名称	使用的增白活性成分和说明	参考文献
W/O/W皮肤增白乳液	曲酸(0.5%)、乳酸(0.025%)	[30]
棒状透明皮肤脱色剂	曲酸(1.00%)	[31]
皮肤增白霜	曲酸(2.00%)	[32]
皮肤增白乳液	曲酸(1.00%)、肉桂皮提取物(1.00%)	[33]
皮肤增白霜	熊果苷(5.00%)、角鲨烷(5.00%)	[34]
增强渗透皮肤增白液	熊果苷(1.00%)N-乙桂酰-N-甲基牛磺酸(0.8%)	[35]
皮肤增白液	6-p-香豆酰熊果苷(7.00%)	[36]
皮肤增白油	维生素C棕榈酸酯(0.20%)、4-羟基肉桂酸(0.20%)、维生素A乙酸酯(0.30%)	[37]
皮肤增白乳液	维生素A棕榈酸酯(500000IU/100g)	[38]
皮肤增白液	脱氢乙酸钾(2.00%)	[39]
皮肤增白乳液	3-氨基酪氨酸(0.05%)	[40]
皮肤增白乳液	γ-氨基-β-羟基丁酸(0.50%)、L-抗坏血酸磷酸酯镁盐(0.50%)	[41]
皮肤增白液	γ-氨基丁酸(1.00%)、L-抗坏血酸硫酸酯钠盐(1.00%)	[42]
黑色素抑制液	十五烷基水杨酸(1.00%)	[43]
皮肤增白液	凝血酸(15.00%)、葫芦提取皂苷(0.5%)	[44]
含酶皮肤增白乳液	黑色素降解酶(2.00%)	[45]
黑色素抑制膏	α-甲基酪氨酸(1.00%)	[46]
皮肤增白液	N-乙酰高半胱氨酸硫羟内酯(0.005%)紫外线吸收剂	[47]
皮肤增白液	2,6-二羟基萘(3.00%)	[48]
皮肤增白液	1-o-乙基四乙酰葡胺	[49]
皮肤增白霜	咖啡酸(2.00%)	[50]
皮肤增白霜	5-丁基-2-吡啶四酸钙(即镰孢菌酸钙5.00%)	[51]
皮肤增白乳液	3-[-2-(β-吡喃葡糖氧)苯基-]-2-肉桂酸(0.1%)	[52]
皮肤增白乳液	5-羟基-2-羟基甲基-γ-吡啶酮(0.50%)	[53]
皮肤增白乳液	甘草提取物(1.00%)	[54]

注：表中使用的增白活性成分的含量均指质量分数

三、配方实例

配方3-7-1　　**皮肤增白液**[22](质量分数/%)

4-甲基硫代间苯二酚	2.80	乙氧基二乙二醇	5.00
乙醇	50.00	甘油	5.00
PEG-40	30.00	去离子水	加至100.00

配方3-7-2　　**皮肤增白霜**[21](质量分数/%)

白蜡	5.00	吐温-20	5.00
蜂蜡	10.00	甲基对苯二酚	0.01
凡士林	15.00	硼砂	0.20
白矿油	41.00	香精、防腐剂、抗氧化剂	适量
硬脂酸单甘酯	2.00	去离子水	加至100.00

配方3-7-3　　皮肤增白液[29](质量分数/%)

SOD	3.12×10^{-5}nmol	乳酸	0.05
曲酸	1.00	乳酸钠	0.03
1,3-丁二醇	20.00	去离子水	加至100.00
聚氧乙烯氢化蓖麻油单异硬脂酸酯	1.00		

配方3-7-4　　皮肤增白霜[32](质量分数/%)

1,3-丁二醇	3.00	辛基十二醇	6.00
山梨(糖)醇	7.00	角鲨烷	11.00
吡咯烷酮羧酸钠(50%)	3.00	*dl*-α-生育酚	0.15
羧基乙烯聚合物	0.05	曲酸	2.00
吐温-60	2.50	去离子水	加至100.00
硬脂酸单甘酯	1.50		

配方3-7-5　　含维生素A增白乳液[38](质量分数/%)

维生素A棕榈酸酯	500 000IU	α-生育酚	0.10
十六-十八醇醚-12	3.00	3,7,11,15-四甲基-1,2,3-三羟基十六烷	0.10
硬脂酸单甘酯	8.00		
2-辛基十二醇	10.00	甘油	7.00
辛酸/癸酸三甘油酯	5.00	去离子水	加至100.00
白矿油	4.00		

配方3-7-6　　皮肤增白乳液[23](质量分数/%)

L-抗坏血酸-聚氧乙烯加成物	2.00	甘油	5.00
橄榄油	15.00	对羟基苯甲酸甲酯	0.10
棕榈酸异丙酯	5.00	乙醇	7.00
聚氧乙烯壬基酚醚	0.50	去离子水	加至100.00

配方3-7-7　　皮肤增白乳液[25](质量分数/%)

角鲨烷	8.00	对羟基苯甲酸乙酯	0.20
白矿油	3.00	甘油	5.00
十六醇	2.00	抗坏血酸	2.00
聚氧乙烯油醇醚	3.00	海藻糖	2.00
硬脂酸单甘酯	2.00	去离子水	加至100.00

配方3-7-8　　增强渗透的皮肤增白液[35](质量分数/%)

熊果苷	1.00	*N*-月桂基甜菜碱	0.20
N-月桂酰-*N*-甲基牛磺酸钠盐	0.80	去离子水	加至100.00

配方3-7-9　　皮肤增白霜[34](质量分数/%)

十六醇	4.00	硬脂酸单甘酯	2.00
凡士林	5.00	熊果苷	5.00
白矿油	8.00	甘油	5.00
角鲨烷	5.00	丙二醇	5.00
棕榈酸异丙酯	3.00	防腐剂	适量
聚氧乙烯十六醇醚	2.00	去离子水	加至100.00
硬脂基二甲基氧化胺	3.00		

配方3-7-10　　皮肤增白乳液[41](质量分数/%)

γ-氨基-β-羟基丁酸	0.5	聚氧乙烯壬基酚醚	0.50
二氯乙酸二异丙胺	0.5	甘油	5.00
L-抗坏血酸磷酸酯镁盐	0.5	对羟基苯甲酸甲酯	0.10
橄榄油	15.00	乙醇	7.00
棕榈酸异丙酯	5.00	去离子水	加至100.00

配方3-7-11　　皮肤增白液[39](质量分数/%)

聚氧乙烯氢化蓖麻油	1.00	柠檬酸钠	0.30
乙醇	15.00	1,3-丁二醇	4.00
对羟基苯甲酸甲酯	0.10	脱氢乙酸钾	2.00
柠檬酸	0.10	去离子水	加至100.00

配方3-7-12　　皮肤增白液[40](质量分数/%)

3-氨基酪氨酸	0.05	甘油	5.00
橄榄油	15.00	对羟基苯甲酸甲酯	0.10
肉豆蔻酸异丙酯	5.00	乙醇	7.00
聚氧乙烯壬基酚醚	0.50	去离子水	加至100.00

配方3-7-13　　含酶皮肤增白霜(质量分数/%)

黑色素降解酶	2.00	白矿油	45.00
硬脂酸	8.00	十六烷基硫酸酯钠盐	1.50
十六-十八醇	5.00	对羟基苯甲酸甲酯	0.20
蜂蜡	8.00	去离子水	加至100.00
硬脂酸单甘酯	8.00		

配方3-7-14　　皮肤增白液[44](质量分数/%)

乙醇	25.00	柠檬酸	0.05
丙二醇	10.00	柠檬酸钠	0.10
聚氧乙烯油醇醚	1.00	对羟基苯甲酸乙酯	0.10
凝血酸	15.00	香精	0.05
葫芦提取皂苷	0.50	去离子水	加至100.00

配方3-7-15　　含天然AHAs透明啫喱膏(质量分数/%)

羟乙基纤维素	1.50	三乙醇胺(98%)	适量
乙醇	3.00	香精	0.25
甘油	2.00	凯松-CG	0.01
二甲基硅氧烷聚醚	2.00	去离子水	加至100.00
AHAs(Pronalen AHA-20)	7.50		

配方3-7-16　　含天然AHAs护肤膏(质量分数/%)

甘油硬脂酸酯/十六烷聚氧乙烯(20)醚	2.00	甘油	2.00
十八醇/十八烷聚氧乙烯(7)醚/十八烷聚氧乙烯(10)醚	3.00	AHAs(Pronalen AHA-20)	5.00
		三乙醇胺(98%)	适量
硬脂醇	4.00	香精	0.25
二甲基硅氧烷	0.50	凯松-CG	0.01
甘油三辛酸/癸酸酯	5.00	去离子水	加至100.00
鳄梨油	3.00		

配方3-7-17　　AHAs护肤霜(质量分数/%)

油相	十六-十八烷聚氧乙烯(20)醚	3.00	水相	甘油	5.00
	甘油单硬脂酸酯(s/e酸稳定)	5.00		乳酸钠	1.00
	十六-十八醇	5.00		AHAs	5.00
	二甲基硅氧烷(lcocs)	1.00		防腐剂、香精、着色剂	适量
	辛酸十六-十八醇酯	5.00		去离子水	加至100.00
	甘油三辛酸/癸酸酯	5.00			

配方3-7-18　　含天然AHAs护肤液(质量分数/%)

甘油硬脂酸酯	6.00	AHAs(Pronalen AHA-20)	5.00
十六-十八烷聚氧乙烯(12)醚	2.00	三乙醇胺(98%)	适量
十六-十八烷聚氧乙烯(20)醚	2.00	香精	0.20
肉豆蔻酸异丙酯	8.00	凯松-CG	0.01
鳄梨油	2.00	去离子水	加至100.00
甘油	3.00		

参考文献

〔1〕 The Great AHA Debate, SPC, Vol.67, No.6, 32～35(1994)

〔2〕 Wilkinson, J.B. et al, Harry's Cosmeticology 7th Edition, George Godwin, London, 1983, pp.264～275

〔3〕 Balsam, M.S. et al, Cosmetic Science and Technology, Vol.1, John Wiley & Son, Inc., U.S.A., 1972, pp.223～239

〔4〕 Alexander, p. Skin Bleaches, in The Chemistry and Manufacture of Cosmetics, 2nd Ed, Vol.4, deNavarre, M.G. eds, Continental Press, 1975, pp.1011～1027

〔5〕 Idson, B., Vitamins and the Skin, Cosmetics & Toiletries, Vol.108, No.12, 79~96(1993)
〔6〕 Hermitte, R., Aged Skin, Retinoids, and Alpha Hodroxy Acids, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.7, 63~67(1992)
〔7〕 裘炳毅等,α羟基酸及其在护肤品中的应用,《日用化学工业》,第4期,29~35页,1995。
〔8〕 Greaves, M.W. Topical α-Hydoxy Acid Derivative for Relieving Dry Itching Skin, Cosmetics & Toiletries, Vol.105, No.10, 61~64(1989)
〔9〕 The Great AHA Debate, SPC, Vol.67, No.6, 32~35(1994)
〔10〕 Smith, W.P., Hydroxy Acids and Skin Aging, SCCP, Vol.69, No.9, 54~59(1993)
〔11〕 Kintish, L., AHAs: Today's Fountain of Youth? , SCCP, Vol.70, No.2, 26~31(1994)
〔12〕 金德庆译,《新型增白剂熊果苷的开发》,见《日用化学工业译丛》,1991(5),38~40页。
〔13〕 EP 524, 109(1993); JP 02,142,714(1990);
JP 05 85,926(1993); JP 06 56,643(1994)
〔14〕 JP 03, 112, 915(1991); JP 03,236,306(1991)
JP 03 11,010(1991); JP 04,198,115(1992)
JP 04,352,708(1992); JP04,187,618(1992)
EP 531,224(1993); JP 01,186,811(1989)
WO 88 09,659(1988)
〔15〕 JP 06 48,934(1994)
〔16〕 JP 01,113,314(1989); JP 02,108,614(1990)
JP 02,200,622(1990)
〔17〕 JP 02 36,117(1990); JP 02 42,016(1990);
JP 01,275,524(1989)
〔18〕 JP 01,275,515(1989)
〔19〕 WO 91 05,543(1991)
〔20〕 JP 61,271,215(1986)
〔21〕 JP 04,235,110(1992)
〔22〕 JP 06,345,797(1994)
〔23〕 JP 01 42,414(1989)
〔24〕 JP 63,267,709(1988)
〔25〕 JP 01 85,907(1989)
〔26〕 JP 63,243,014(1988)
〔27〕 JP 04,210,614(1992)
〔28〕 JP 06,122,622(1994)
〔29〕 JP 04,352,708(1992)
〔30〕 JP 04 18,010(1992)
〔31〕 EP 531,224(1993)
〔32〕 EP 404,162(1991)
〔33〕 JP 01 83,009(1989)
〔34〕 JP 01,290,616(1989)
〔35〕 JP 06 56,643(1994)
〔36〕 JP 05,255,063(1993)
〔37〕 JP 01,186,811(1989)
〔38〕 DE 3,817,623(1991)
〔39〕 JP 63 22,509(1988)

〔 40 〕 JP 04,117,315(1992)
〔 41 〕 JP 06,100,429(1994)
〔 42 〕 EP 524,109(1993)
〔 43 〕 JP 03,291,209(1991)
〔 44 〕 JP 03,279,319(1991)
〔 45 〕 JP 06,219,933(1994)
〔 46 〕 JP 06,128,203(1994)
〔 47 〕 JP 06 92,833(1994)
〔 48 〕 EP 623,340(1994)
〔 49 〕 JP 03,273,608(1991)
〔 50 〕 JP 02,255,607(1990)
〔 51 〕 JP 02,164,808(1990)
〔 52 〕 JP 05 78,230(1993)
〔 53 〕 JP 03,291,209(1991)
〔 54 〕 JP 04,368,315(1992)

第八章　剃须用品

剃须用品是供男性剃须时使用的化妆品。剃须用品(Shaving preparation)原先目的是为了减少剃须引起的皮肤损伤，而现今，市售的各种各样的供剃须和刮面使用的剃须制品，其目的除了使表皮少受损伤外，还为了增加剃须的速度，以及使剃须时和剃须后皮肤感到舒适。

剃须制品的选择是高度个人化的，一般分为湿式(剃刀或安全剃刀)和干式(电动剃须器)两种不同类型的剃须制品。现今，剃须制品可分成三类：湿式剃须制品、干式剃须制品和剃须后皮肤护理制品。

第一节　湿式剃须制品

湿式剃须制品(Wet shaving preparation)主要的功能是使剃须过程舒适、安全和快速。影响其功能的主要因素是润湿须毛，使须毛软化；润滑皮肤、使整个剃须过程剃刀和刀片能平稳地在整个被剃皮肤表面平滑地滑移。此外，制品必须是不刺激皮肤，有助于从皮肤清除剃须产生的污物，并在较宽的温度范围内性能稳定，不会很快地变干，不会腐蚀刀片，易从剃刀和面部清洗干净。

一、须毛的软化和皮肤润滑[1~3]

须毛的软化是由于它吸附了水分，须毛机械性质发生变化的结果。在100％的相对湿度条件下，须毛可吸收其干基质量分数为31％的水分。吸附水分与相对湿度之间的关系不是线性的，须毛的溶胀是各向异性的。割断被水饱和的须毛所需的力约为干须毛的65％。

须毛软化程度是根据蠕变和弹性测量而确定的。温度上升会增加须毛的水合作用。添加表面活性剂(润湿剂)、增加水的pH值，除去须毛的皮脂，这些措施都会增加须毛的软化速度，但这些因素的影响是综合的。一些专家认为，润湿剃须的最好方法是用肥皂和热水洗面，最少清洗1min，先除去皮肤分泌的天然油脂，再开始润湿须毛。用尽可能热的可忍受的热水清洗后，再涂抹剃须制品。在开始剃须前，让剃须剂在颏和唇上部皮肤停留时间最少2min。这个方法可充分地润湿须毛。

deNavarre[2]从物理化学的角度上总结了有利于剃须液向须毛迁移和进入毛干的因素，其中包括：低的溶液粘度、高的泡沫密度、小的分子直径、低的溶质浓度、良好的洗涤作用、低的膜强度和高的扩散性。

根据塑性材料与皮肤之间的摩擦因数的研究结果表明，如果皮肤是干的，油腻的或十分湿的物质与其摩擦作用较弱；如果皮肤为潮湿的，其摩擦作用较强。表面活性剂溶液、矿油和二甲基硅油有减少皮肤的摩擦作用。由于皮肤具有弹性，在皮肤上的摩擦力与正向压力之间关系是非线性的。

剃刀和表皮之间的摩擦力是可通过安装在剃须器上的传感器来测量。干皮肤的摩擦

作用比湿皮肤高，其绝对值随身体不同的部位而改变，剃须制品的类型对摩擦作用也有不同的影响，不同的气雾剂对剃须泡沫的影响较突出。一般情况下，重复剃已剃过的部分其摩擦力会增加，这可能是第一次剃时大部的剃须剂已除去的缘故。另外，应根据不同的剃须制品调节施加的压力，如果剃刀和皮肤之间摩擦作用越低，可施加更大的压力，使须毛剃得更彻底，剃后表皮显得更光滑。

剃须制品的润滑作用机理还不很清楚，然而，润滑作用与施于剃刀的正压力、与面部接触面积、剃刀的速度和制品的粘度有关。有单位面积上正压力较高和低的刀速时，界面润滑作用是主要的，这时，为了获得低的摩擦因数，剃须制品应有高的粘度和形成与皮肤有强的相互作用的、保持其整体性的缩合膜。如果单位面积的正压力较低、而刀速较高，水力学的润滑作用是主要的因素，要求剃须制品应有足够粘度，使之形成膜的厚度足以防止粗糙接触，但又尽可能有较低的粘度。

二、须毛软化膏

在多数情况下，用肥皂和水洗面，然后，使用剃须泡沫，再进行剃须，即可达到较满意的效果。如果感到不足时，可利用剃须前处理制品润湿和软化须毛，并使皮肤润滑，这类制品称作须毛软化剂。须毛软化剂对于易受磨损的皮肤和粗须毛特别有帮助。尽管一般不用刷非泡沫型的须膏有满意的润滑作用，但往往不能满足迅速和完全地湿润须毛。含有皂基、合成表面活性剂，或可能含有尿素的须毛软化剂在涂沫剃须膏前使用，可使须毛更完全地润湿和软化，确保剃须更彻底和平滑。这类制品的配方一般含有钙皂分散剂，以改善硬水的润湿作用，同时，配入与皂基配伍的抗菌剂，薄荷醇和防腐剂。

配方3-8-1　　须毛软化膏(质量分数/%)

硬脂酸	13.8	司盘-60	1.0
硬脂醇	2.0	三乙醇胺	1.0
棕榈酸异丙酯	1.9	月桂醇硫酸酯钠盐	1.0
白矿油	2.0	去离子水	72.4
羊毛脂	2.0	香精	0.5
吐温-60	2.4		

配方3-8-2　　须毛软化膏(质量分数/%)

椰子油脂肪酸(二次蒸馏)	4.20	单乙醇胺	1.26
油酸(低亚油酸含量)	5.60	聚氧乙烯壬基酚醚-10	2.00
丙二醇	5.00	去离子水	79.09
三乙醇胺	2.85		

三、泡沫剃须膏

泡沫型剃须膏(Lather Shaving Cream)是较流行的剃须制品。它经济、使用方便，通过泡沫气泡联结处形成的Plateau交界的排液作用，将水供给须毛，使其保持完全润湿的状态。

(一) 质优泡沫剃须膏的标准[1,2]

① 必须产生由小泡组成的丰富的泡沫。

② 产生的泡沫必须能粘附在面和须毛上，并在整个剃须过程中保持稳定。

③ 具有良好的润湿能力，能很快地使须毛润湿。

④ 具有很好的润滑作用，足以使剃刀平滑地在皮肤上移动。

⑤ 应很容易地从剃刀、皮肤和其它表面上清洗干净。

⑥ 质地柔滑，有一定的稠度，结构细腻，完全无结块，外观良好和稳定，香气清新。

⑦ 不会刺激皮肤，引起致敏使用。

⑧ 不会腐蚀剃刀片和电动剃刀。

(二) 泡沫剃须膏的配方组成

泡沫剃须膏是浓的碱金属皂在甘油和水中的分散体系。为了保持其起泡性能、稠度和稳定性，生产过程的控制是很重要的，甚至配方或制造工艺一些微小的变化都会在稍高的温度时引起相分离。在产品投产前，实验室配方必须进行扩大试验，才可正式投产。

泡沫剃须膏的配方组成如表3－8－1所示。

表 3-8-1　　泡沫剃须膏的配方主要组分

组分	主要功能	代表性原料	质量分数w/%
皂基脂肪酸	与碱金属反应生成皂基，润滑、起泡作用	硬脂酸、椰子油脂肪酸	30～50
碱金属氢氧化物	与脂肪酸生成皂基	NaOH、KOH、三乙醇胺	1～10
阴离子表面活性剂	增加皂基溶解度，润湿作用	烷基硫酸酯钠盐、月桂基肌氨酸钠盐	0.5～3
非离子表面活性剂	增加润湿能力，形成稳定的乳液	聚氧乙烯月桂醇醚－4、聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯	0.5～1
保湿剂	保湿，有助于防止水分蒸发损失，稳定泡沫，有些保湿剂有润滑作用或软化须毛的作用	甘油、丙二醇、山梨(糖)醇、甘露(糖)醇、1,3－丁二醇	3～10
过脂剂	润滑、调理、保湿作用，用量适当可稳泡	蜂蜡、羊毛脂及其衍生物、硬脂酸单甘酯、脂肪醇、卵磷脂、硅油	适量
增稠剂	调节粘度和流变性，稳泡作用	黄原胶、果胶甲基纤维素、羧甲基纤维素、淀粉、聚丙烯酸树脂、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇	0.1～1.0
防腐剂	抑制微生物生长	对羟基苯甲酸甲酯、乙酯和丙酯、咪唑烷基脲、二氯苯氧氯酚	适量
抗氧化剂	抗氧化，防止酸败	BHT、BHA、二月桂基和二硬脂基硫代二丙酸酯	适量
螯合剂	螯合金属离子，防止变色，使防腐剂增效	EDTA－Na_4	0.1～0.3
缓蚀剂	防止铝制容器被腐蚀	硅酸盐、磷酸盐、硝酸盐、苯甲酸盐和硼酸盐	约1.0
活性添加剂			
愈合剂	促进伤口愈合	尿素、尿囊素	适量
清凉剂	增加凉快感，中等局部麻醉	薄荷醇	适量
收敛剂	收敛、止血作用	金缕梅提取物	适量

泡沫剃须膏含皂基质量分数为30％～50％，只含硬脂酸皂基的配方不会产生足够的泡沫，一般是添加一些椰子油脂肪酸。不同产物中硬脂酸和椰子油脂肪酸的比例是变化的，但质量分数约为25％椰子油和质量分数为75％硬脂酸的皂基效果较好。一般使用氢氧化钠和氢氧化钾混合物皂化脂肪酸。建议使用的氢氧化钾与氢氧化钠质量之比为5：1，并含质量分数为3％～5％游离脂肪酸制得的皂基，这样组成生产的剃须膏塑性最合适。含钠皂高的剃须膏较粘稠。一般较难产生很好的泡沫。用钾皂的剃须膏泡沫好，但稳定性稍差。一般剃须膏的pH值约为10。游离脂肪酸含量是影响剃须膏的最高稳定温度的因素之一。在该温度以上，游离脂肪酸升至产品的表面，呈分层状态。游离脂肪酸和不溶于水的脂肪酸皂会形成液晶相，具有珠光色泽。珠光外观与制造工艺、冷却速度和搅拌速度有关。有些产品在贮存过程也会出现珠光外观。

（三）泡沫剃须膏配方实例

配方3－8－3　　泡沫剃须膏[1]（质量分数/％）

	1	2		1	2
硬脂酸	30.0	36.0	甘油	10.0	—
椰子油	10.0	9.0	山梨(糖)醇(70％)	—	3.0
棕榈核油	5.0	—	去离子水	36.5	43.0
氢氧化钾	7.0	8.0	香精、防腐剂	适量	适量
氢氧化钠	1.5	1.0			

配方3－8－4　　泡沫剃须膏[2]（质量分数/％）

	1	2		1	2
硬脂酸	30.0	29.0	甘油	9.5	5.0
椰子油脂肪酸	7.0	—	山梨(糖)醇	—	3.5
月桂酸	—	6.5	羊毛脂	1.0	1.0
肉豆蔻酸	—	2.0	去离子水	37.5	38.0
氢氧化钾	15.0	15.0	香精、防腐剂、着色剂	适量	适量

配方3－8－5　　泡沫剃须膏[4]（质量分数/％）

聚丙烯酸树脂(Carbopol 934)	0.20	防腐剂	0.20
椰子酰基羟乙磺酸钠、硬脂酸	15.00	香精	0.20
丙二醇	5.00	三乙醇胺	2.00
PEG－75羊毛脂	0.50	去离子水	76.90

配方3－8－6　　调理泡沫剃须膏[5]（质量分数/％）

瓜尔豆胶羟丙基三甲基氯化铵(1.5％水溶液)	16.65	丙二醇	2.70
山梨(糖)醇(70％)	0.42	月桂基酰胺DEA	1.00
氢氧化钠(24.6％水溶液)	0.96	椰子油	0.25
氢氧化钾(34.2％水溶液)	3.42	牛油甘油酯	3.00
硬脂酸	7.16	防腐剂(Germaben Ⅱ)	0.50
椰子油脂肪酸	1.00	去离子水	62.94

四、固态泡沫剃须制品

固态剃须制品是最古老的剃须制品，它包括固体剃须皂、杯状或棒状剃须剂和粉状剃须剂，固态剃须制品起泡不如液态或膏状制品快。由于产品为固态，故添加剂的应用范围和种类都受到一定的限制。

固态泡沫剃须制品一般组成(以质量分数计)：80%脂肪酸皂、5%～10%甘油和8%～10%水，其中游离脂肪酸含量1%～1.5%。钾皂与钠皂的质量比与上述泡沫剃须膏相似。一般工艺过程与肥皂制造工艺一样，即切碎，干燥和添加香精、着色剂或珠光剂磨细，最后，将皂片压制成型，如皂块状、杯状或棒状。

配方3-8-7 **棒状剃须皂**[2](质量分数/%)

	1	2		1	2
硬脂酸	54.0	53.0	丙二醇	2.5	0.5
椰子油脂肪酸	13.0	13.0	去离子水	4.5	4.5
氢氧化钾	20.0	24.0	香精、抗氧化剂、着色剂	适量	适量
氢氧化钠	6.0	5.0			

五、气雾剂剃须泡沫

气雾剂剃须泡沫是现今最流行的一种剃须制品。气雾剂剃须泡沫是O/W乳液，在压力下液化的推进剂液滴实质上成为乳液的油相。当乳液喷出时，被分散的推进剂液滴蒸发，形成被水溶性表面活性剂相包围的推进剂气泡组成的泡沫。

(一) 气雾剂剃须泡沫的配方组成

气雾剂剃须泡沫的配方组分与泡沫剃须膏的相似(表3－8－1)，但含量有差异。

1. 脂肪酸

含质量分数为7%～9% C_{12-18}饱和长链脂肪酸是气雾剂剃须泡沫的主要组分。未经纯化的椰子油中发现的较低相对分子质量的脂肪酸会引起皮肤的刺激作用。脂肪酸比率改变会产生具有不同物理特性的泡沫。在脂肪酸混合物中，若硬脂酸比例高则倾向产生硬的泡沫。用月桂酸取代部分硬脂酸产生较软的泡沫，并能改善排出特性。

2. 碱

三乙醇胺、氢氧化钾或它们的混合物是使脂肪酸皂化的较合适的碱类。氢氧化钠很少使用，或少量使用。有时，也使用单和二乙醇胺，但应避免皮肤的刺激作用。三乙醇胺皂倾向形成较钾皂致密的泡沫。

含游离脂肪酸的质量分数约为1%～3%。游离脂肪酸能改善泡沫的外观和润滑性，通过它与皂基的络合作用能增加泡沫的稳定性。然而，这样可能会减少泡沫量和增加泡沫变干的速度。

3. 表面活性剂

各种各样的阴离子和非离子表面活性剂的使用可改善剃须泡沫的性能；自乳化的硬脂酸单甘酯可提高乳液的稳定性；聚氧乙烯月桂醇硫酸酯钠盐可增强泡沫的润湿能力；聚

氧乙烯脂肪醇醚可改善泡沫和剃出须毛的水分散性;月桂基二乙醇酰胺可增进泡沫的稳定性;乙氧基化羊毛脂有润滑作用。然而,由于表面活性剂、皂基和游离脂肪酸的络合性质较难确切分析,故不容易预见乳液和泡沫的界面特性。

4. 保湿剂

一般使用多元醇作保湿剂,如甘油、山梨(糖)醇和乙二醇,其用量质量分数为3%～10%。由于保湿剂能与水结合,故能降低泡沫在表面上变干的倾向。

5. 润滑剂

游离脂肪酸有润滑作用,为了达到更好的润滑效果,可添加质量分数为1%～2%润滑剂,如白矿油、羊毛脂或肉豆蔻酸异丙酯等。水溶性聚合物,如吡咯烷酮、羧甲基纤维素钠、聚丙烯酸及其衍生物也可改善润滑作用,并能增加泡沫的稳定性。聚乙烯吡咯烷酮有抗刺激剂的作用,可减轻其他组分引起的刺激作用。

6. 其他组分

(1) 推进剂

主要使用正丁烷、异丁烷和正丙烷的混合物。其质量分数为7%～10%。推进剂的质量分数越高,其泡沫越硬,密度越低。密度低于65g/L的泡沫较难铺展于面部,软化须毛的能力也变小。

(2) 清凉剂

清凉剂是赋予剃须时的凉快感。最常使用的清凉剂是薄荷醇,其用量质量分数为0.05%～0.20%。薄荷醇具有挥发性,对皮肤的清凉的作用是暂时的,它的特有的气味几乎不可能掩盖。另一些有清凉作用的化合物,包括羧基酰胺、尿素和氧(化)膦。它们的效果与薄荷醇相近,但不会挥发,其用量质量分数为0.1%～0.2%时,清凉作用可保持5～15min。

(3) 立毛剂(Pilomotor agents)

立毛剂的作用是使立毛肌收缩,须毛往皮肤外表面被推出约0.2～0.3mm,使之在更靠近须毛的根部被切除。当毛囊的肌肉回复正常状态时,须毛被抽回,末端更接近皮肤表面,产生更平滑的剃须效果。这类立毛剂包括2-(2′,5′-二甲氧基-4′,6′-二甲基苄基)-2-咪唑啉、2-氨基-咪唑啉、2-(3′-羟苯基)-吗啉、2-(苯氨基)-1,3-二氮杂环戊烯等。

(4) 香精

选用与皂基配伍的香精,其用量范围质量分数为0.15%～0.65%。

(5) 着色剂

应使用D&C或FD&C染料,其质量分数很低,以避免沾污皮肤和毛巾。

(6) 防腐剂

在多数情况下,不需要添加防腐剂。如果需要,添加质量分数为0.2%对羟基苯甲酸甲酯和丙酯混合物已足够。

(7) 缓蚀剂

一般情况下,不需要使用有内衬涂层的容器,目前,多数气雾剂容器都有内涂层。白铁容器可使用硼砂作缓蚀剂($w=0.04\%$),铝容器使用质量分数为0.25%硅酸钠(相对密度约1.33)作为缓蚀剂。

(8) 抑菌剂

一般采用质量分数为0.05％二氯苯氧氯酚(Irgasan DP300)和质量分数为0.05％尿囊素混合物，该混合物有减少传染作用，并有促进割伤愈合的作用。

(9) 抗氧化剂

抗氧化剂的作用是防止不饱和化合物的氧化酸败，一般使用BHT和BHA。

(二) 气雾剂剃须泡沫配方实例

配方3-8-8 气雾剂剃须泡沫[6](质量分数/％)

组分A	山梨(糖)醇(70％)	5.00		氢氧化钠	1.00
	去离子水	48.50		硅酸钠	0.30
组分B	硬脂酸	30.00	组分D	异硬脂酰胺丙基PEG、二甲基氯化铵(Lexquat AMT-IS)	5.00
	椰子油	9.00			
组分C	硼酸钠	0.50	基质：推进剂=95：5		
	氢氧化钾	0.70			

配方3-8-9 气雾剂剃须泡沫[6](质量分数/％)

组分A	硬脂酸	7.50		月桂醇醚	0.50
	十六醇	0.50	组分C	去离子水	80.00
组分B	甘油	3.00		三乙醇胺(98％)	3.50
	椰子油基酰胺丙胺氧化物	3.00	组分D	香精、防腐剂	适量
	椰子油基酰胺丙基甜菜碱	1.00	基质：异丁烷=96：4		
	二甲基硅氧烷-聚醚(AbilB 88 183)	1.00			

配方3-8-10 气雾剂剃须泡沫[6](质量分数/％)

组分A	硬脂酸	7.00		氢化淀粉水解产物(Hystar)	3.00
	精制椰子油脂肪酸	1.00		椰子基胺氧化物	3.00
	十六醇	0.50	组分B	三乙醇胺	3.50
	肉豆蔻酸丙酸酯	1.00		去离子水	76.00
	失水山梨醇硬脂酸酯	0.50	组分C	防腐剂(Glydant Plus)	适量
	吐温-60	4.50	基质：推进剂=93：7		

配方3-8-11 敏感皮肤用气雾剂剃须泡沫[6](质量分数/％)

组分A	去离子水	加至100.00		羊毛醇醚-25、十六醇醚-25、	1.00
	壬基酚醚-4硫酸酯铵盐	2.00		油醇醚-25、硬脂醇醚-25	0.05
	三乙醇胺(99％)	2.80		(Solulan 25)	
	月桂基吡咯烷酮	1.00		月桂醇醚-4磷酸酯钠盐	1.00
	抗氧化剂(BHA)	0.05	组分C	芦荟胶	0.35
	抗氧化剂(BHT)	0.05	组分D	香精、防腐剂	适量
组分B	硬脂酸	5.60	基质：推进剂=93~95：5~7		
	硬脂醇醚-20				

配方3-8-12 气雾剂剃须泡沫[2](质量分数/%)

	1	2	3
硬脂酸	8.0	—	5.0
精制椰子油脂肪酸	2.0	—	2.2
棕榈酸(90%)	—	6.3	—
肉豆蔻酸(90%)	-	2.7	2.0
白矿油	1.0	—	—
羊毛醇	0.8	0.8	0.8
三乙醇胺	5.0	—	4.8
氢氧化钾	—	4.8	—
甘油	3.5	—	3.0
山梨(糖)醇	—	3.5	—
硼酸(晶体)	0.5	0.5	0.5
硅酸钠	0.5	0.5	0.5
月桂醇硫酸酯钠盐	—	1.0	—
月桂醇肌氨酸酯钠盐	0.5	—	0.5
甲基纤维素(3%溶液)	—	13.5	—
硬脂酸单甘酯(纯)	—	—	3.0
去离子水	78.2	66.4	77.7
香精、防腐剂、着色剂		适　量	
基质：推进剂=90：10			

配方3-8-13 无浮垢气雾剂剃须泡沫[1](质量分数/%)

组分A	棕榈酸	1.95		甘油	3.54
	肉豆蔻酸	0.65		三乙醇胺	1.54
	肉豆蔻醇	2.10		去离子水	78.97
组分B	十六醇醚-20	5.23	组分C	防腐剂、香精	适量
	月桂基二乙醇酰胺	5.23		基质：推进剂=91.5～97.0：8.5～3.0	
	丙二醇	0.82			

配方3-8-14 不含皂基气雾剂剃须泡沫[1](质量分数/%)

组分A	肉豆蔻醇	2.1	甘油	5.0
组分B	双羧基化月桂基咪唑啉 (Cycloterrc DL)	5.1	去离子水	81.6
	PEG-1000单月桂酸酯	5.5	香精、防腐剂	适量
	丙氧基化多元醇(Emcol CD-18)	0.7	柠檬酸	适量
			基质：推进剂=97.0：3.0	

配方3-8-15 不含皂基气雾剂剃须泡沫[1](质量分数/%)

组分A	羊毛油、油醇醚-3	5.0	三乙醇胺	1.0
	月桂酰肌氨酸	3.0	去离子水	81.0
	油酰肌氨酸	4.0	香精、防腐剂	适量
	白矿油	1.0	基质：推进剂=95.0：5.0	
组分B	丙二醇	5.0		

(三) 生热气雾剂剃须泡沫

温度升高，有利于须毛的软化。生热气雾剂剃须泡沫是利用填充在双层气雾剂容器内两种混合物通过共分配阀系统(Codispening valve system)混合，在排出过程混合时发生氧化还原反应，产生放热反应，使剃须泡沫升温(约10～16℃)。一般选用氧化剂是过氧化氢，还原剂为亚硫酸钾、硫代硫酸钾和硫脲，使用钨酸盐和钼酸盐作催化剂。这种产品的配方技术、容器和阀门等要求较高，较难生产制造。

配方3-8-16　生热气雾剂剃须泡沫[2](质量分数/%)

混合物1		香精	0.39
硫脲	1.52	去离子水	72.13
二水合钨酸钠	0.50	混合物2	
三乙醇胺(98%)	8.20	过氧化氢(30%)	8.30
硬脂酸	7.55	锡酸钠	痕量
精制椰子油脂肪酸	0.96	N 乙酰基对乙氧基苯胺	痕量
氢氧化钾(粒状86%)	1.07	去离子水	加至100.00
月桂基肌氨酸钠	3.22	异丁烷和丙烷混合物为混合物1的质量分数为3.5%	
硬脂基酰胺	0.96		

(四) 滞后起泡的气雾剂型剃须凝胶

滞后起泡的气雾剂型剃须凝胶(Post－foaming aerosol gel)制品实际上是一种稳定的凝胶体系。它使用双层气雾剂容器和共分配阀门系统，液态的推进剂(饱和碳氢化合物)与凝胶一起喷出，在皮肤表面，低沸点的脂肪族碳氢化合物蒸发，形成气泡。这也是近年来新发展的一类剃须制品。

配方3-8-17　滞后起泡的气雾剂型剃须凝胶[1](质量分数/%)

	1	2		1	2
硬脂酸	2.000	2.250	丙二醇	3.300	3.300
棕榈酸	5.800	6.500	三乙醇胺	4.200	4.750
十六醇醚－2	1.000	1.000	去离子水	67.953	66.400
羟烷基纤维素	0.067	0.075	香精、着色剂	适量	适量
聚丙烯酸树脂(Carbopol 934)	0.180	0.225	正丁烷	0.550	0.550
乙二醇壬酸酯	2.750	2.750	正丙烷	2.200	2.200
山梨(糖)醇(70%)	10.000	10.000			

配方3-8-18　滞后起泡的气雾剂型剃须凝胶[7](质量分数/%)

三乙醇胺	6.00	丙二醇	2.00
硬脂酸	13.00	羟丙基纤维素	0.05
二甲基硅氧烷(Silicon 218－1132, GE)	1.00	着色剂、香精	适量
丙二醇单异硬脂酸酯	2.50	异戊烷	2.34
聚乙二醇	0.25	异丁烷	0.41
山梨(糖)醇(70%)	8.00	去离子水	加至100.00

六、不用刷或无泡剃须膏

不用刷子或无泡剃须膏(Brushless or Non－lathering cream)是O/W型乳液，其组分与雪花膏相似，但其油分和乳化剂含量较高。理想的无泡剃须膏应在剃须完成后消失，不留在面上刺激皮肤，不会有毛簇留下。由于膏体消失太快，可能会造成不舒服感觉。

这类无泡剃须膏较流行，不需刷子，剃须快，使用方便。它在颜面上留下厚的润滑剂的膜，当剃须时，可减少刀片的拖沓，对皮肤有润滑和保护作用。无泡剃须膏的pH值较低(7.5～8.5)，对皮肤，特别是破损皮肤的刺激性较小。无泡剃须膏的缺点是每次用量较多，不易从剃刀清洗干净，并留下较油腻的感觉。由于须毛从乳液吸收水较慢，无泡剃须膏的软化须毛的效率不如泡沫型剃须制品高，也使剃刀较易变钝。为了改善其软化须毛效果，建议在涂抹无泡须膏之前先用肥皂和水洗脸。

典型无泡剃须膏的油相组分(以质量分数计)：4%～10%润滑剂(例如白矿油、长链脂肪酸酯、凡士林)，10%～25%硬脂酸作为过脂剂和改善珠光的外观，0～5%润肤剂(例如羊毛脂、十六醇、硬脂醇)；水相组分(以质量分数计)：1%～5%皂基(例如硬脂酸钾和三乙醇胺皂)，0～5%表面活性剂(如硬脂酸单甘酯、磺化脂肪醇、脂肪酸酰胺)以改善乳液的稳定性，和有利于须毛润湿性和可清洗性，2%～10%保湿剂(如甘油、山梨(糖)醇、丙二醇)防止膏体变干。其它添加剂与上述剃须制品的相近。

配方3-8-19　　不用刷剃须膏(质量分数/%)

白矿油	9.0	月桂醇硫酸酯三乙醇胺盐	1.0
羊毛脂	0.5	甘油	5.0
硬脂酸	14.5	去离子水	67.0
聚丙烯酸树脂(Carbopol 934)	0.5	防腐剂、香精	适量
三乙醇胺	2.5		

配方3-8-20　　不用刷剃须膏(质量分数/%)

组分A	硬脂酸	18.0	组分B	山梨醇(70%)	5.0
	白矿油	5.0		硼砂	2.0
	二甲基硅氧烷(L　45)	1.0		三乙醇胺	1.0
	聚氧乙烯(20)失水山梨醇单硬脂酸酯	5.0		去离子水	63.0
				防腐剂、香精	适量

配方3-8-21　　不用刷剃须膏[1)](质量分数/%)

硬脂酸单甘酯	10.0	硬脂酸	2.0
白矿油	3.0	氢氧化钾	0.1
羊毛脂	5.0	去离子水	76.9
甘油	3.0		

配方3-8-22　　剃须膏[6](质量分数/%)

		1	2
组分A	去离子水	55.00	60.00
	咪唑烷基脲(Germall 115)	0.25	0.25
	对羟基苯甲酸甲酯	0.25	0.25
	对羟基苯甲酸丙酯	0.10	0.10
	氢化豆油三甘油酯、聚乙二醇硬脂酸酯、硬脂酰乳酰乳酸钠		
组分B		8.50	10.00
	甘油(99%)		
组分C	向日葵油三甘油酯	4.00	4.00
	去离子水	2.00	2.00
	月桂基酰胺DEA		
组分D		27.50	21.00
	香精		
组分E		2.00	2.00
组分F		0.4	0.4

七、其他湿式剃须制品

配方3-8-23　　含二甲基硅氧烷剃须前润滑液[8](质量分数/%)

$C_{12\sim14}$醇苯甲酸酯	5.0~7.0	香精	1.0~3.0
环状二甲基硅氧烷	5.0~7.0	乙醇	加至100.0

配方3-8-24　　矿物油基剃须润滑液[1](质量分数/%)

白矿油	95.97	十八醇	0.48
磺基琥珀酸二辛酯钠盐	1.44	香精	0.48
羊毛脂	0.96	防腐剂	适量
二甲基硅氧烷(DC 400)	0.67		

配方3-8-25　　含烷氧烷剃须乳液[1](质量分数/%)

甲基苯基聚硅氧烷(DC-555)	6.6	磺基琥珀酸二辛酯钠盐	0.5
二甲基聚硅氧烷(DC-200,350cs)	6.6	去离子水	25.8
吐温-80	6.6	乙醇(95%)	47.3
吐温-20	6.6		

第二节　干式剃须制品

一般认为电动剃须不如剃刀剃须靠近皮肤的表面。电动剃须后24h观察，须毛末端毛干常引起开叉。电动剃须和一般剃刀都会在剃须时，除去一些表皮。除去表皮的量与施于表面的压力有关。越靠近表面，越容易使皮肤受损。电动剃须前，使用剃须制品可减少剃须时对皮肤的伤害。

用剃刀剃须喜欢使须毛软化，与此相反，当使用电动剃须时，须毛应是干的，每根须毛应竖起和挺硬，这样可使须毛能被电动剃须器的格栅型的梳子抓住，便于将它们切除。面部出汗形成皮脂膜时可减少剃须器与皮肤摩擦作用，防止须毛滑脱和逃避被电动剃须器切除。要达到这目的，最常使用的两种制品有：含醇的乳液和滑石粉棒状剃须润滑制品。

一、电动剃须前润滑乳液

电动剃须前乳液(Pre－electric shave lotion)是含醇的收敛剂或油。这类产品应具有如下的特性：

① 有足够的收敛作用，使须毛挺硬，并对立毛肌有刺激作用。

② 快干性，使皮肤上存在的潮气迅速蒸发。

③ pH值在角蛋白的等电点以下，以防止须毛溶胀(pH4.5～4.8)。

④ 为滑移的皮肤表面提供覆盖层，因面防止电动剃须器对皮肤的刺激作用和为电动剃须器刀片提供润滑作用。

⑤ 不含有可能腐蚀刀片的物质。

⑥ 不含有可能对电动剃须器的塑料部件有严重作用的润滑剂。

这类收敛性乳液主要作用是使须毛干燥和挺硬，即有助于须毛竖起。添加一些温和的收敛剂，如氯化羟铝、酚基磺酸锌和乳酸可进一步增加醇类的收敛作用。也常添加一些清凉剂(如薄荷和樟脑)和少量的利多卡因(Lignocaine)作为麻醉镇痛剂，以及上述的立毛剂等提高制品的功效。形成皮肤表面的润滑剂膜有助于减少电动剃须器与皮肤之间的拖沓。最常使用的润滑剂是高级脂肪酸酯，如肉豆蔻酸异丙酯。

配方3－8－26　　**收敛性电动剃须前乳液**[1](质量分数/%)

	1	2	3
乙醇	45.0	40.0	80.0
乳酸	1.0	—	—
酚基磺酸锌	—	1.0	—
金缕梅精馏液	—	40.0	—
氯化羟铝	—	—	5.0
肉豆蔻酸异丙酯	—	—	5.0
山梨(糖)醇	5.0	—	—
薄荷醇	—	0.1	—
樟脑	—	0.1	—
去离子水	49.0	18.8	10.0
香精、着色剂		适量	

配方3-8-27　　电动剃须前润滑液[1](质量分数/%)

	1	2		1	2
乙醇	80.0	77.0	香精	适量	1.0
肉豆蔻酸异丙酯	20.0	13.0	镇痛剂	适量	—
油醇		4.0	着色剂	--	适量
去离子水	—	5.0			

配方3-8-28　　含立毛剂的电动剃须前乳液(质量分数/%)

2-(2′,5-二甲基苄基)-2-咪唑啉	0.1	乙醇(95%)	80.0
柠檬酸	2.5	香精	适量
聚乙烯吡咯烷酮	0.5	去离子水	加至100.0
肉豆蔻酸异丙酯	3.5		

二、电动剃须前摩丝

电动剃须前摩丝是一种快速消失的气雾剂泡沫(Collapsible foam或Quick-breaking aerosol foam)。它的使用方法是将乳液状稀制品先排出放在手上，然后涂抹在面部。其主要作用是在剪切刀和体温作用下泡沫消失，形成一层薄的润滑液膜。这类制品的典型的组成(以质量分数计)为: 55%～70%乙醇、4%～10%润滑剂、0.5%～5%表面活性剂(即加溶剂)、3%～10%液化推进剂。其泡沫持久性取决于乙醇和推进剂的含量，一般为几秒至几分钟。这种产品与皂基剃须泡沫不同，它的泡沫的气泡壁是较薄的。

最常用的表面活性剂是非离子型的乳化蜡，如十六醇醚、硬脂醇和助乳化剂的混合物(Polawax A-31)。润滑剂油类对制品的稳定性有较大的影响。应考虑润滑剂的润滑性、溶解度和初始泡沫的稳定性。常用润滑剂包括己二酸二异丙酯、癸二酸二甲酯、琥珀酸二乙酯和碳酸丙酯等。

配方3-8-29　　电动剃须前摩丝[1](质量分数/%)

双-(2-甲氧基-2-乙氧基)乙基己二酸酯	2.4	乳化蜡(Polwax A-31)	4.9
		去离子水	21.9
乙醇(95%)	68.1	异丁烷	2.7

三、电动剃须前滑石粉棒

电动剃须前滑石粉棒(Pre-electric shave talc stick)的主要组分是滑石粉，它的主要作用是吸收皮肤分泌的汗和皮脂分泌物，使皮肤表面滑润，电动剃须器可平滑地通过皮肤表面，它可使摩擦力减少50%。胶体状的高岭土可改善制品的吸湿性和粘着性。硬脂酸锌或镁可增加粘着作用和滑润作用。碳酸镁或沉淀碳酸钙可用作香精的载体和增加其吸收剂的作用。重要的问题是所使用的粉体不能含有砂粒，否则，会磨坏剃刀刀刃。一般在制备前将粉剂磨细和过筛。

棒状的剂型使用较方便，使用硅酸铝镁(Vaegum)作为粘结剂，先制成水分散液，然

后，注入模中成型，干燥。粘合剂的用量对产品在皮肤上的铺展性和棒的强度均有很大的影响。

配方3-8-30　　电动剃须前滑石粉棒(质量分数/%)

组分A	硅酸铝镁	1.9	轻质碳酸镁	1.9
	去离子水	30.0	香精	适量
组分B	硬脂酸锌	4.7	滑石粉	61.5

配方3-8-31　　电动剃须前滑石粉棒(质量分数/%)

滑石粉	50	高岭土	10
氧化锌	10	胶体二氧化硅	20
碳酸钙	10		

四、电动剃须前润滑粉

电动剃须前润滑粉(Pre-electric powder)的作用主要是使皮肤表面滑润。它的组分除不含粘合剂外，其余与棒状制品的相似。一般有疏松粉状制品和气雾剂喷粉。气雾剂喷粉控制剂量方便，产品又不易沾污而引起发霉。气雾剂喷粉中一些组分易聚结，一般可添加胶态二氧化硅、碳酸镁、硬脂酸镁和淀粉等可改变其分散性，避免粉体堵塞阀门。

配方3-8-32　　电动剃须前润滑粉(质量分数/%)

滑石粉	50.0	硬脂酸单甘酯	1.0
高岭土	14.0	硬脂酸锌	4.0
碳酸镁	12.0	氧化锌	5.5
醚化淀粉(ANM粉)	10.0	香精	0.5
十六醇	3.0		

配方3-8-33　　电动剃须前气雾剂喷粉(质量分数/%)

滑石粉	80.0	轻质碳酸镁	5.0
胶态二氧化硅	5.0	香精	0.5
淀粉	4.5	粉基：推进剂=15：85	
硬脂酸镁	5.0		

第三节　剃须后皮肤护理制品

湿式或干式剃须除去剃去须毛外，还会除去一部分皮肤自然保护层——表皮角质层。剃须的碎片中约含25%～75%的皮肤碎片。剃须引起的皮肤损伤最可能发生在毛囊发干的出口处。引起对皮肤的刺激作用也来自剃须制品，其中的皂类和表面活性剂的脱脂作用可能增加皮肤可渗透性，使碱类和其它刺激剂到达马尔皮基细胞(Malpighian cell)。

须后制品主要的目的是舒缓剃须引起的轻微刺激、皮肤红晕，使剃须后有舒适和安宁的愉快感觉。一般产生稍微凉快感、局部麻醉、温和收敛作用或润肤作用。有时，还含有消

毒剂，有助于防止在受损皮肤恢复过程中可能引起的细菌感染。不同配方着重方面有所不同。

一、剃须后护肤液

剃须后护肤液(After－shave lotion)多数是含香精的透明的水－乙醇溶液，俗称须后水。通过控制乙醇与水的比例达到温和的收敛作用和清凉作用的平衡。各国流行的须后护肤液的酒精含量不同，英国流行乙醇含量质量分数为50％～70％，美国流行乙醇含量体积分数为40％～60％，德国由于税制限制，使用较低乙醇含量。大多数国家的制造商使用质量分数为50％～70％的乙醇。

剃须后护肤液的香精香型的选择是产品商业化成功的关键之一。除了稳定性和对皮肤不产生刺激外，流行香型也不断的变化。过去，曾流行过辛辣、檀香、皮草和烟草香型。

剃须后护肤液为水/乙醇体系，欲制成透明溶液需添加加溶剂。加溶剂的用量取决于水/乙醇的比例。HLB值15～18的表面活性剂用作加溶剂最有效。此外，还需考虑加溶剂对香精气味的影响和对皮肤的刺激作用。蔗糖基的表面活性剂，如蔗糖酯类、蔗糖甘油酯、乙氧基化蔗糖酯是较好的须后护肤液的香精加溶剂，乙氧基化蓖麻油也较常用。这类加溶剂脱脂作用较小，不会引起皮肤刺激作用。

其它添加剂，如保湿剂、清凉剂、收敛剂、消毒剂等与上述剃须制品相同。

配方3－8－34　　收敛性须后护肤液(质量分数/％)

金缕梅提取物	15.00	对氨基苯甲酸乙酯	0.05
乙醇	10.00	甘油	5.00
明矾	0.50	去离子水	69.40
薄荷醇	0.05		

配方3－8－35　　须后调理液[9](质量分数/％)

组分A	去离子水	51.00	组分D	去离子水	30.05
组分B	聚丙烯酸树脂(Carbopol 940)	0.35		硬脂酰胺丙基PG－二甲基氯化铵磷酸酯、十六醇(Phospholipid SV)	1.00
	苯基二甲基硅氧烷	2.00			
组分C	三乙醇胺(99％)	0.60	组分E	乙醇	15.00

配方3－8－36　　须后护肤乳液(质量分数/％)

组分A	硅酸铝镁	1.50	组分C	羟丙基纤维素	1.50
	去离子水	39.10		乙醇	30.00
	二甲基硅氧烷(Simethicone)	0.20		薄荷醇	0.20
组分B	二甲基硅氧烷(350 Cstk)	3.00		去离子水	20.00
	吐温－60	3.00	组分D	防腐剂、着色剂、香精	适量
	羊毛醇、白矿油	1.50			

配方3-8-37　　含植物提取物须后护肤液[6](质量分数/%)

组分A	去离子水	28.00		丙二醇、七叶树提取物、金缕梅提取物、尾草提取物、百里香提取物	2.50
	尿囊素	0.50	组分D	乙酰胺MEA	2.00
组分B	泛醇	2.00		PEG-6辛酸/癸酸三甘油酯	1.00
组分C	吐温-20	3.00	组分E	乙醇	60.00
	香精	1.00			

配方3-8-38　　不含乙醇须后护肤乳液[6](质量分数/%)

		1	2
组分A	蔗糖双硬脂酸酯(Crodesta F-10)	—	3.00
	蔗糖硬脂酸酯(Crodest F-160)	—	0.50
	双-二十二烷基-二甲基-甲氧基硫酸酯(Incroquat DMB)	2.00	
	乳化蜡(Polawax)	3.00	—
	PPG-2肉豆蔻基丙酸酯(Crodamol PMP)	3.00	3.00
	PPG-5十六醇醚-20(Procetyl AWS)	1.00	1.00
	十六醇	—	3.00
	苯基二甲基硅氧烷	0.50	—
组分B	乙酰胺MEA、乳酸胺MEA	3.00	3.00
	水溶性动物胶原	0.50	0.50
	尿囊素	0.20	0.20
	防腐剂(Germaben Ⅱ)	1.00	1.00
	去离子水	86.15	84.65
组分C	对氨基苯甲酸乙酯	0.05	0.05
	薄荷醇	0.10	0.10
组分D	乳酸(10%溶液，调节pH值至)	pH4.3	pH4.5

二、其他须后护肤制品

这些制品包括须后护肤摩丝、须后护肤凝胶、须后护肤霜和香脂，以及须后护肤粉。

配方3-8-39　　须后护肤摩丝[1](质量分数/%)

组分A	乳化蜡(Polawax A-31)	1.50	组分C	季铵盐(Emcol E-607)	0.20
	乙醇	62.10		尿囊素	0.10
组分B	薄荷醇	0.05		去离子水	35.70
	樟脑	0.05	基质：推进剂=92：8		
	香精	0.30			

配方3-8-40　　非皂基须后护肤霜(质量分数/%)

组分A	硬脂酸单甘酯	10.0	组分B	甘油	3.0
	白矿油	10.0		柠檬酸	0.2
	凡士林	6.0		硫酸铝钾	0.1
	二甲基硅氧烷	0.5		去离子水	64.2
	羊毛脂	3.0		香精	适量
	十六醇	3.0			

配方3-8-41　　珠光须后护肤香脂(质量分数/%)

组分A	羊毛醇、白矿油(Amerchol L-101)	5.0		去离子水	60.0
	羊毛酸异丙酯	1.0		三乙醇胺	0.5
组分B	PEG-1540单硬脂酸酯	3.0		乙醇	30.0
	聚丙烯酸树脂(Carbopol 934)	0.5		香精	适量

配方3-8-42　　须后调理香脂(质量分数/%)

组分A	丙烯酸盐/C_{10-30}烷基丙烯酸酯	0.4		燕麦提取物(Microat afa complex)	0.10
组分B	(Carbopol 1342)				
组分C	三乙醇胺(99%,加至pH5.5~6.5)	适量		角鲨烷	1.00
				二甲基硅氧烷(DC 225 Fluid)	1.00
组分D	防腐剂(Germaben II)	1.00		丙二醇	5.00
	金缕梅提取物	15.00	组分E	去离子水	加至100.00
	β-葡聚糖(Microat cp Complex)	0.20	组分F	香精	适量

配方3-8-43　　须后护肤凝胶(质量分数/%)

乙醇	45.1	薄荷醇	0.1
水	53.0	二异丙基胺	0.8
聚丙烯酸树脂(Carbopol 940)	1.0	香精	适量

配方3-8-44　　收敛性须后护肤凝胶(质量分数/%)

甘草亭酸二钾盐	1.0	乙醇	10.0
柠檬酸	0.5	丙二醇	5.0
硫酸锌	0.2	去离子水	83.1
酚基磺酸锌	0.2	香精、防腐剂	适量

配方3-8-45　　须后粉(质量分数/%)

碳酸钙	5.0	二醋酸洗必泰	0.5
硬脂酸锌	10.0	滑石粉	77.5
高岭土	5.0	香精	适量
硼酸	2.0		

参 考 文 献

〔1〕 Wilkinson, J.B. et al, Harry's Cosmeticology, 7th Edition, George Godwin, London, 1983, pp.156~189

〔2〕 Sauter, R.E., Shaving Preparations, in The Chemistry and Manufacture of Cosmetics 2nd Ed., Vol.IV, deNavarre, M.G. eds, Continental Press, 1975, pp.1313~1341

〔3〕 Balsam, M.S. et al, Cosmetic Science and Technology, Vol.2, John Wiley & Son, Inc., U.S.A. 1972, pp.1~38

〔4〕 Skin Care Formulary, Cosmetics & Toiletries, Vol.104, No.3, 36~37(1989)

〔5〕 Skin Care Formulary, Cosmetics & Toiletries, Vol.108, No.12, 124～125(1993)
〔6〕 Deodorants·Antiperspirants·Shaving Products Formulary, Cosmetics & Toiletries, Vol.105, No.4, 81～87(1990)
〔7〕 US 5,248,495(1993)
〔8〕 Brooks, G.J. et al, Preshave and aftershave products, Cosmetics & Toiletrie, Vol.105, No.4, 67～69(1990)
〔9〕 Skin Treatment, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.7, 117(1992)

第九章　面　　膜

面膜(Face pack或Face Mask)是很早以前就已被使用的一种化妆品。远在古埃及金字塔时代，已知道利用一些天然的原料，如土、火山灰、海泥等敷面或身体上，治疗一些皮肤病，发现这些物质具有不可思议的治疗效力。后来，发展到用粗羊毛脂与各种物质，如蜂蜜、蛋类、粗面粉、粗豆类、水仙球根、菖蒲根、牛角粉和海鸟粪等混合，调成浆状，敷在脸上进行美容或治理一些皮肤病。

现今，一些专业美容师还一直利用面膜进行皮肤清洁和护理以及面部按摩处理。虽然，面膜在护肤产品中只占很小的份额，但面膜仍是皮肤护理较有效的手段。

第一节　面膜制品概述

一、面膜的功能和分类

面膜是用粉末制成的泥浆状到透明流动状的胶状物。它的作用原理是利用粉末或皮膜物质来保持水分。把这些物质以适当的厚度涂于皮肤表面，经一定时间使其干燥(一般约40～60min)。在这期间，由于来自面膜的水分与被覆盖层皮肤的水分而使皮肤角质层保持柔软。在粉剂或皮膜剂的干燥过程中，面膜收缩，对皮肤产生暂时绷紧的作用，并使覆盖部位皮肤温度升高，促进血液的流通。面膜还具有吸附作用，在干燥剥去面膜时，同时除去皮肤上的污垢、油脂和粉刺，而起到很好的洁肤作用。并对去除老化的角质层也有很强的作用。在处理皮肤时，每周以使用1～2次为宜，每次40～60min。面膜在美容院使用较多，但也有在家中使用的。利用面膜制品，也常有调入所需的营养成分，如蛋、奶、蜂蜜和水果汁等。

(一) 面膜制品应具有的特性

① 面膜应是不含砂粒质，没有“土”或其它令人不愉快气味的、质地柔细平滑的浆状物或粉末。

② 面膜敷布于面部，应较快干生成粘着的覆盖层，但用后能从面上剥除或稍加洗涤除去，不会引起任何不适感。

③ 面膜敷布在面部后应有皮肤拉紧的感觉。

④ 面膜应对皮肤产生有效的清洁作用。

⑤ 对皮肤无害和无毒。

(二) 面膜分类[1-3]

面膜可按其对皮肤的作用、适用的皮肤类型和面膜的基质组成进行分类(表3－9－1)。从配方的角度看，按基质组成分类较方便。

表 3-9-1 各种面膜分类方法

按面膜对皮肤的作用分类	按适用皮肤类型分类	按基质组成分类	按形态分类
面部生热面膜	干皮肤面膜	蜡基面膜	胶状面膜
扩大毛孔面膜	脆弱－易破皮肤面膜	橡胶基面膜	浆状面膜
油性皮肤面膜	有皱纹衰老皮肤面膜	乙烯基面膜	粉状面膜
治粉刺面膜	油性皮肤面膜	水溶性聚合物面膜	
丘疹和轻度皮疹面膜	有大毛孔油性皮肤面膜	土基面膜	
治疤痕和脂痣面膜			
治雀斑面膜			
治灰黄皮肤面膜			

二、面膜的配方组成

按面膜的类型不同，其组成也有差异，特别是蜡基面膜差别较大。表3－9－2列出面膜的主要配方组成。

表 3-9-2 面膜的配方组成

结构成分	主要功能	代表性原料
成膜剂	成膜，粘结	聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯、聚丙烯酸树脂、羧甲基纤维素、羟乙基或羟丙基纤维素、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯吡咯烷酮/聚醋酸乙烯酯共聚物、瓜尔豆胶、果胶、海藻酸钠、明胶、环糊精、黄原胶、可拉胶、硅酸铝镁、胶乳
粉剂	粉体，吸收作用	高岭土、膨润土、有机膨润土、二氧化钛、氧化锌、碳酸镁、胶体状粘土、二氧化硅胶体、水鲜石粉、胶体氧化铝、漂(白)土(Fuller's earth)、活性白土(Attapulgite)、温泉土、火山灰，某些湖泊、河流或海域淤泥
保湿剂	保湿	甘油、丙二醇、山梨(糖)醇、吡咯烷酮羟酸钠、聚二乙醇
油性成分	补充油分	橄榄油、蓖麻油、其他天然油分
醇类	调节蒸发速度，凉快感	乙醇、异丙醇
增塑剂	增加膜的塑性	聚乙二醇(相对分子质量小于1500)、山梨醇糖浆、甘油、丙二醇、水溶性羊毛脂、乙氧基化甘油酯
防腐剂	抑制微生物生长	1－(3－氯代烯丙基)－3,5,7－三氮－1,1－金刚烷季铵氯化物、咪唑烷基脲、对羟基苯甲酸酯类、山梨酸及酯、苯甲酸、苯甲酸钠、丙酸盐
皮肤滋养和治疗剂	抑菌	薁、二氯苯氧氯酚(Irgasan DP300)、十一烯酸及其衍生物、季铵化合物
	愈合作用	尿囊素
	抗炎作用	甘草次酸、硫磺、鱼石脂
	收敛作用	炉甘石、氯化羟铝
	营养，调理	氨基酸、叶绿素、奶粉、奶油、蛋白酶、动植物提取物、透明质酸钠
	促进皮肤代谢	维生素A、α－羟基酸、水果汁、康蛋白酶

面膜的防腐问题是比较困难的，它的主要原因是粉末会吸附防腐剂而影响其相分布，粉末本身容易存在微生物和霉菌，一些营养物质的存在更有利于微生物滋长。因此，选用

的粉体和成膜制必须的无菌的。消毒的办法可用Co^{60} γ射线消毒和环氧乙烷消毒，粉体还可用170～180℃灼烧2h进行消毒。现今，一些厂家可提供符合卫生标准的粉体。

第二节 面膜制品各论

一、蜡 基 面 膜

蜡基(Wax－based)面膜一般是由合适熔点的蜡类或蜡类混合物添加小量的凡士林和极性原料，如十六醇和硬脂醇组成的。添加少量的微晶蜡可有助于改善蜡基面膜的性能。

这种产品在室温时为固态，使用时必须加热熔化，趁热涂于面部。当蜡固化时，会有绷紧的感觉。当蜡膜形成一层防止潮气的阻隔层后，会引发出汗，这有助于使污物和杂质从表皮毛囊开口处溢出。

添加少量的胶乳，可使蜡膜用后清除较容易。蜡基面膜制备较容易，只须组分熔化混合。蜡基面膜熔化温度比身温高几度，它是具有触变性的半固体状的物质。一般添加少量的有机皂土(即有机膨润土)，以改善其触变性。

配方3-9-1　　蜡基面膜(质量分数/%)

微晶蜡	13.0	白矿油	20.0
白蜡	60.0	有机皂土(Benton 38)	1.4
十六醇	5.0	异丙醇	0.6

二、橡胶基面膜

橡胶基面膜是以胶乳为基质的面膜。在面膜干后，形成连续的、弹性的和不透水的膜。面膜干扰皮肤正常的呼吸作用，皮肤生热，使皮肤温度升高，增加血液循环。橡胶基面膜可较容易地从皮肤表面整个撕下来。面膜撕下后，皮肤显得丰满。然而，这种作用是暂时的，在皮肤呼吸恢复正常后会消失。

配方3-9-2　　胶乳基面膜(质量分数/%)

胶乳	25	硼砂	1
山梨醇	5	去离子水	56
甲基纤维素	10	防腐剂	适量
高岭土	3		

配方3-9-3　　胶乳基面膜(质量分数/%)

聚乙烯醇	15	去离子水	72
聚乙二醇	3	未硫化聚异戊二烯胶乳	10

三、乙烯基面膜

乙烯基面膜是以聚乙烯醇或聚醋酸乙烯树脂为基质的面膜。这类面膜较流行，成本也

不高。一般添加一些无机粉体或尼龙粉吸收亲水和亲油的污物。

配方3-9-4　　乙烯基面膜[1](质量分数/%)

聚乙烯醇	14.00	防腐剂	0.10
二氧化钛/尼龙12(1∶7)	3.00	吐温-20	0.50
甘油	3.50	去离子水	加至100.00

配方3-9-5　　乙烯基面膜[1](质量分数/%)

硅酸铝镁	0.5	丙二醇	8.0
高岭土	0.5	乙醇	20.0
二氧化钛	0.3	去离子水	58.7
聚醋酸乙烯酯(PVA)	12.0		

配方3-9-6　　脱毛面膜[5](质量分数/%)

聚醋酸乙烯酯乳液	15.00	巯基乙酸钙	6.00
聚乙烯醇	10.00	氢氧化钙	2.00
橄榄油	1.00	乙醇	4.00
甘油	2.00	香精、防腐剂	适量
氧化锌	8.00	去离子水	加至100.00
高岭土	6.00		

配方3-9-7　　营养面膜[6](质量分数/%)

聚乙烯醇	13.00	聚氧乙烯甘油单异硬脂酸酯	0.30
透明质酸钠	0.01	对羟基苯甲酸甲酯	0.20
聚乙二醇	2.00	香精	0.01
甘油	4.00	生育酚	0.01
1,3-丁二醇	8.00	黄原胶	0.30
柠檬酸	0.05	去离子水	加至100.00
柠檬酸钠	0.15		

配方3-9-8　　皮肤增白面膜[7](质量分数/%)

聚乙烯醇	15.00	抗坏血酸微囊	2.00
羧甲基纤维素	5.00	防腐剂、香精	适量
甘油	2.00	去离子水	加至100.00
乙醇(95%)	10.00		

配方3-9-9　　乙烯基面膜[8](质量分数/%)

乙醇	10.00	黄色氧化铁	1.00
聚乙烯醇	10.00	红色氧化铁	1.00
黄原胶	0.10	六偏磷酸钠	0.03
二氧化钛	3.00	对羟基苯甲酸甲酯	0.10
滑石粉	5.00	去离子水	加至100.00

配方3-9-10　　双组分面膜[9](质量分数/%)

组分A	十甘油单肉豆蔻酸酯	15.00	组分B	聚乙烯醇	12.00
	1,3-丁二醇	5.00		聚醋酸乙烯乳液	10.00
	甘油	15.00		PEG-100(聚乙二醇)	5.00
	白矿油	45.00		乙醇	5.00
	辛基十二烷基肉豆蔻酸酯	15.00		去离子水	68.00
	去离子水	5.00			

配方3-9-11　　凝胶型面膜[10](质量分数/%)

聚乙烯醇	10.00	香精	0.10
聚醋酸乙烯酯乳液(20%)	30.00	羟基苯甲酸甲酯	0.20
丙二醇	5.00	聚氧乙烯油醇醚	0.20
乙醇	10.00	去离子水	44.50

配方3-9-12　　双组分面膜[11](质量分数/%)

组分A	羧基改性聚乙烯醇	14.00	组分B	海藻酸钠	4.00
	氯化钙	3.00		硼砂	3.00
	对羟基苯甲酸甲酯	0.10		对羟基苯甲酸甲酯	0.10
	甘油	5.00		甘油	5.00
	香精	0.10		香精	0.10
	吐温-20	1.00		吐温-20	1.00
	去离子水	76.80		去离子水	86.80

注：使用前混合。

配方3-9-13　　乙烯基面膜[12](质量分数/%)

聚乙烯醇	15.00	氧化铝基细陶瓷粉	3.00
羧甲基纤维素钠	5.00	香精、防腐剂	适量
甘油	5.00	去离子水	加至100.00
乙醇	10.00		

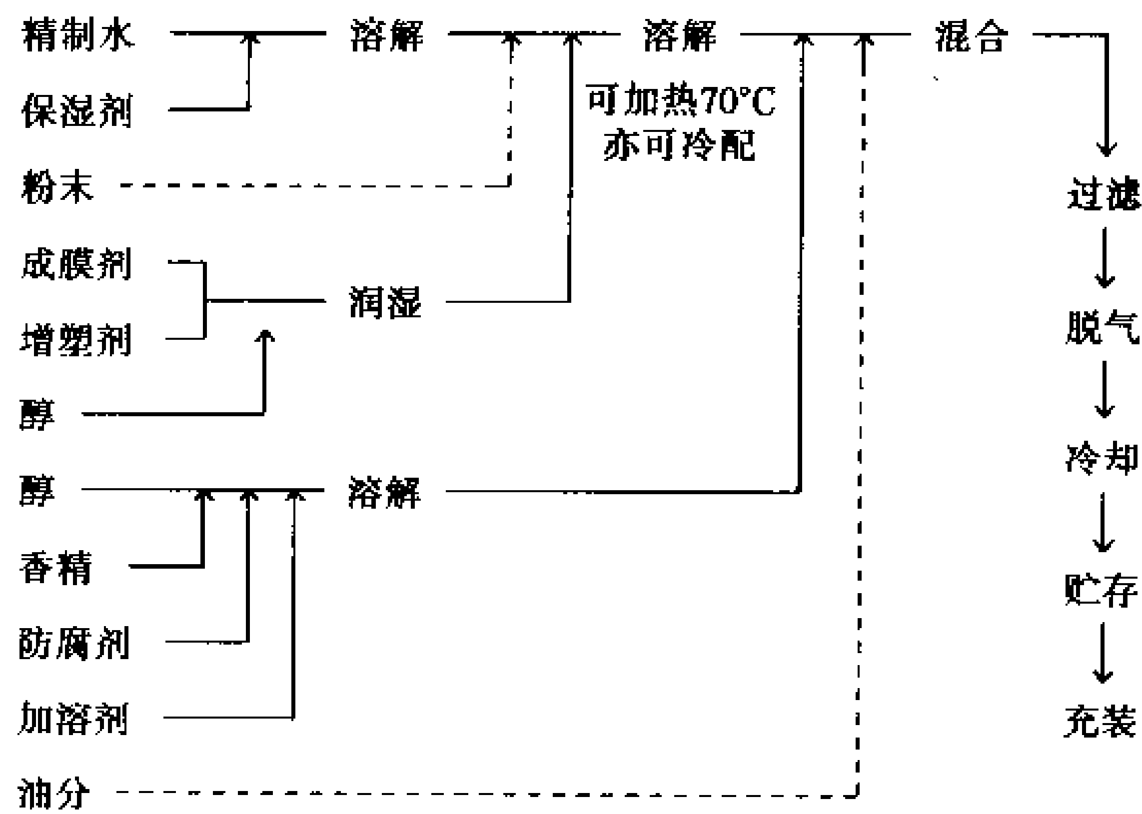
四、水溶性聚合物基面膜

水溶性聚合物基面膜是高粘度凝胶状的体系。它可以是透明或乳状粘液，有可剥离型和非剥离型之分。这类面膜涂敷于面上后，会失去水分，形成柔软膜或固态凝胶。干后，凝胶收缩，产生拉紧的感觉。表3-9-2所列的成膜剂都可应用。一般需要添加适量的增塑剂。液膜的粘度可通过改变成膜剂的种类和浓度加以控制。

透明膜不含有吸收性固体，其清洁作用较差。一般添加小量高岭土或膨润土，但不要超过质量分数为5%，如果粉体含量过大，将形成缺乏机械强度的不连续膜。

添加乙醇作溶剂可增加其干燥的速度，但应注意到有些水溶性聚合物与乙醇不配伍，而产生沉淀。某些品级的甲基纤维素、聚丙烯酸树脂(如Carbopol 934)和聚乙烯吡咯烷酮可溶于水/醇溶液，可用于制备含醇的面膜。

制备时关键问题是将水溶性聚合物喷洒到连续不断搅拌的水中，以防止结块形成，有利于进一步分散。充分分散和完全溶胀后，降低搅拌速度，防止气泡产生和凝胶中夹有空气。一般制造方法如下所示：



含粉末和油分的胶状面膜在制备时，添加成膜剂前需事先将粉末和水及保湿剂混合均匀，避免结团，最后才添加油分，再混合。

配方3-9-14　　含明胶和黄原胶面膜(质量分数/%)

黄原胶	2.2	去离子水	90.5
甘油	2.5	氧化锌	2.5
明胶	2.3		

配方3-9-15　　含酪蛋白面膜(质量分数/%)

酪蛋白	16.0	去离子水	79.5
硼砂	0.4	对羟基苯甲酸内酯	0.1
甘油	4.0		

配方3-9-16　　含聚丙烯酸树脂面膜(质量分数/%)

聚丙烯酸树脂(Carbopol 940)	2.0	甘油	2.0
去离子水	42.0	二异丙醇胺	4.0
乙醇	50.0		

配方3-9-17　　含PVP面膜(质量分数/%)

聚乙烯吡咯烷酮(PVPK-30)	3.0	去离子水	80.5
甲基纤维素(低粘度)	9.0	不溶性珠光剂、香精、防腐剂	适量
甘油	7.5		

配方3-9-18　　透明非剥离型面膜(质量分数/%)

甲基纤维素	2.0	吐温-20	1.0
羧甲基纤维素	1.6	去离子水	89.0
甘油	6.0	香料、防腐剂	适量
氨基酸盐	0.4		

配方3-9-19　　含PVP和CMC面膜[13](质量分数/%)

橄榄油	2.00	山梨酸	0.15
聚氧乙烯氢化蓖麻油	3.00	聚乙烯吡咯烷酮	12.00
丙二醇	7.00	羧甲基纤维素	0.10
吡咯烷酮羧酸钠	2.00	乙醇	10.00
硬脂酸锌	2.50	去离子水	加至100.00

配方3-9-20　　乳液状剥离型面膜(质量分数/%)

聚乙烯吡咯烷酮	1.5	十二烷基硫酸酯钠盐	0.2
聚醋酸乙烯酯(20%)	20.0	吐温-20	0.8
橄榄油	2.0	去离子水	69.0
羊毛脂	1.5	香精、防腐剂	适量
山梨(糖)醇	5.0		

配方3-9-21　　乳液状非剥离型面膜(质量分数/%)

甲基纤维素	4.0	羊毛脂	0.5
羧甲基纤维素	5.0	三乙醇胺	1.0
甘油	6.0	去离子水	80.0
硬脂酸	2.5	维生素E	适量
硬脂酸单甘酯	1.0	香精、防腐剂	适量

五、土基面膜

土基面膜一般可看作浆状面膜，它包括粘土面膜和所谓泥面膜，含有高质量分数的固体。市售土基面膜有浆状和粉状制品，粉状制品使用时可根据需要调入各类液体，如水、水果汁、蜂蜜、牛奶等。

土基面膜硬化后会收缩，产生机械收敛作用，同时，一些吸收剂的存在也产生有效的清洁作用，对油性皮肤最为有效。最常用的粉体是高岭土、膨润土、漂白土(Fuller's土)，有时还添加二氧化钛和氧化锌等。

膨润土是由火山灰制得的胶状陶土，具有强的亲水性和优良的触变性。有些膨润土可吸收本身体积15倍的水分，添加小量氧化镁和其它具有相同pH值的物质可增加其吸水性。

不同地区和同一地区不同地段矿床生产的膨润土的组成和性质都有差别。膨润土凝胶的稠度和浓度与pH值有关。一般质量分数为6%的膨润土凝胶的稠度就相当于甘油，质量分数为20%凝胶具有羊毛脂的稠度。

高岭土也适用于土基面膜，它质地细软，吸湿力强，容易分散。一般化妆品用的高岭土为电解纯化的高岭土。

土质面膜一般都添加水溶性聚合物作为增粘剂，以使固体悬浮物稳定和增加干膜的机械强度。这可使用甘油作增塑剂。为满足各种特殊功能的需要。通常也添加一些其它的功能添加剂，如收敛剂、漂白剂、植物提取液等。

配方3-9-22　　浆状非剥离型面膜(质量分数/%)

高岭土	15.0	橄榄油	2.0
二氧化钛	3.0	羧甲基纤维素	1.0
氧化锌	5.0	去离子水	68.0
甘油	6.0	香精、防腐剂	适量

配方3-9-23　　粉状非剥离型面膜(质量分数/%)

胶体粘土	42.0	薄荷醇	0.1
高岭土	37.0	樟脑	0.2
氢氧化铝	10.0	尿囊素	0.3
甲基纤维素	1.0	白矿油	0.4
淀粉	9.0	香精、防腐剂	适量

配方3-9-24　　粉状面膜[3](质量分数/%)

全脂奶粉	50	玉米淀粉	20
干蛋粉	25	防腐剂、香精	适量
气雾法二氧化硅	5		

配方3-9-25　　粉刷面膜(质量分数/%)

大黄提取物	16.0	槟榔提取物	1.6
黄柏提取物	16.0	高岭土	17.9
黄芩提取物	16.0	石膏	32.5

配方3-9-26　　通用型土基面膜[1](质量分数/%)

高岭土	35.0	甘油	10.0
膨润土	5.0	对羟基苯甲酸丙酯	0.1
十六醇	2.0	去离子水	加至100.0
月桂醇硫酸酯钠盐	0.1	香精	适量

配方3-9-27　　干性皮肤面膜[3](质量分数/%)

胶体高岭土	67	植物提取物(Extrapone VC)	1
粉末状大豆卵磷脂	2	蛋白水解产物	5
乳糖	25	香精、防腐剂、着色剂	适量

配方3-9-28 **油性皮肤面膜[3](质量分数/%)**

胶体高岭土	60.0	轻质碳酸钙	10.0
硅酸铝镁(Veegum)	5.0	葡萄糖	5.0
氧化锌	5.0	气雾法二氧化硅	2.5
胶体硫黄	2.5	着色剂、防腐剂、香精	适量
氢氧化铝	10.0		

参 考 文 献

〔1〕 Wilkinson, J.B. et al, Harry's Cosmeticology, 7th Edition, George Godwin, London, 1983, pp.276～284

〔2〕 Balsam, M.S. et al, Cosmetic Science and Technology, Vol.1, John Wiley & Son, Inc., U. S.A., 1972, pp.307～305

〔3〕 deNavarre, M.G., Face Masks, in The Chemistry and Manufacture of Cosmetics, Vol.3, 2nd Ed., deNavarre, M.G. eds; Continental Press, 1975 pp.421～444

〔4〕 JP 02,300,112(1990)

〔5〕 JP 06,247,838(1994)

〔6〕 JP 62,12,707(1987)

〔7〕 JP 62 04,216(1987)

〔8〕 JP 01,293,903(1986)

〔9〕 JP 01 66,107(1988)

〔10〕 JP 63 33,511(1988)

〔11〕 JP 01 96,108(1989)

〔12〕 JP 03,372,411(1991)

第十章 婴儿护肤制品

婴儿用化妆品和洗涤用品(包括新生婴儿和5岁以下的儿童)现已成为一类专用的制品，在市场占有一定的份额。这类制品主要着重其功能，而不是着重于装饰和美容，目的是保持婴儿或儿童皮肤清洁、健康和舒适。婴儿和儿童的皮肤是比成年人的皮肤更易受损伤，因而，这类制品的配方对皮肤是极温和的，对产品设计、制造和评估都有一些要求和限制，对于这些问题都应细致考虑。

第一节 婴儿皮肤的特点和常见皮肤病症

一、婴儿皮肤的特点

儿童的皮肤，特别是新生婴儿的皮肤与成人的皮肤组织和生理功能有较大的差别。健康新生儿的皮柔软，触抚时有舒适感，呈玫瑰色，充实度良好，有弹性，皮肤的折纹能迅速地展平。足月新生儿上臂皮肤厚度为1.2mm(成人为2.1mm)，表皮厚度约为50μm。其主要特点有：皮肤较薄，毛发较少，细胞间附着较弱;汗腺分泌较少;对外来刺激物的易感性增加，对细菌感染的易感性增加。婴儿皮肤的生理特性表现在如下几方面[1]：

(一) 皮脂

覆盖于人皮肤上的皮脂可分为两类：皮脂腺分泌的脂质(皮脂)和表皮产生的脂质(表皮脂质)。皮脂起着保护剂、乳化剂、缓冲剂、排泄途径、抗菌剂(短链脂肪酸)和生物学调理剂(使皮肤保持柔软、头发保持平滑、颜色和光泽)的作用。

由皮脂腺分泌的脂质含有天然脂肪酸(三甘油酯)、游离脂肪酸、蜡酯和角鲨烯等。表皮产生的脂质含有胆甾醇、胆甾醇酯和磷脂等。它对保持角质层水分起着较重要的作用。

婴儿皮肤表面的脂质主要由皮脂腺分泌的脂质构成。一般说来，婴儿出生以后，其总皮肤脂质量是接近成人的水平，但组成不同。从3个月到7或8岁期间皮肤脂质总量减少，到青春期开始上升到成年人的水平(表3－10－1)。

随着年龄的增长、皮肤脂质组分也会发生变化。新生婴儿表皮产生的胆甾醇含量低，在4～8岁期间含量增加，然后又下降。

皮脂腺在胎儿约6个月时开始形成。皮脂腺分泌皮脂覆盖胎儿的皮肤，以防止在怀胎时间外来的刺激。新生婴儿皮脂总量约与成人相近或略少，其总量受怀胎时期母体雄性激素的影响。

随着年龄的增长在激素的控制下皮脂腺的分泌减少，会使皮肤变得干燥。在青春期，性激素开始活跃，皮脂分泌能力增加。

表 3-10-1　　表皮脂质成分(质量分数/%)随年龄的变化(前额)

年龄	蜡酯(WE)	胆甾醇和胆甾醇脂(S+SE)	WE/(S+SE)	游离脂肪酸
5天	26.7	8.6	3.1	1.5
1个月～2岁	17.6	14.0	1.26	20.8
2～4岁	8.0	13.1	0.61	22.0
4～8岁	6.9	21.8	0.32	15.0
8～10岁	17.8	8.9	2.00	17.8
10～15岁	23.6	6.0	3.93	18.8
18～40岁	25.0	3.5	7.14	16.4

(二) 水分含量

皮肤具有保持水分的功能。皮肤最外层——角质层有防止外来物理和化学的因素对人体的作用的功能。从护肤的角度看，角质层含水量的变化是十分重要的。

据报道，整个皮肤(表皮和真皮)水含量(指质量分数)，新生婴儿达到74.5%，婴儿69.4%，成人64%。这说明新生婴儿与婴儿表皮和真皮的水分含量比成年人高。另一些报道认为：在角质层内，其外层和内层水分含量是不同的。这种差别对皮肤护理很重要。外界环境(如温度和湿度)影响角质层的含水量，但最深层的水含量不变，质量分数约为70%。

(三) 出汗

汗腺在胚胎期约28周完全形成。换言之，新生婴儿的汗腺与成人相同。婴儿汗腺密度大，约为500个/cm^2，而成人为120/cm^2。新生婴儿汗腺已完全形成，但其分泌能力很低。约2年后，汗腺功能变得完全。

小汗腺受到刺激因素，如外界温度、情绪和气味等作用下，会加速出汗。一些新生婴儿汗腺发育不成熟，不能随外界变化而调节出汗，这会引起体温上升或生痱子。

(四) 皮肤的pH值

根据不同的报道，皮肤的pH值一般为4.2～5.6。然而，由于胎儿脂质的影响，出生2周后的婴儿皮肤的pH值接近中性，胎盘的pH值约为7.4。

由此可见，新生婴儿皮肤控制微生物生长能力是不够的，抗感染能力也低。

二、常见的婴儿皮肤病症

常见婴儿皮肤病症有很多种，本节只讨论几种常见的通过皮肤护理可防止或减轻的婴儿皮肤病症。

(一) 尿布皮炎

尿布皮炎(Diaper dermatitis)一般称为尿布疹，主要由尿布表面的物理刺激作用和粪便及尿的化学刺激作用引起的一次性刺激皮炎。尿布皮炎会呈现红斑、丘疹、水肿，有时还会糜烂和伴随瘙痒及刺痛。刺激作用主要来自粪便和尿中水溶性物质，这些物质的刺激作用比蛋白酶和脂质酶强。

现今，纸吸水尿布很流行，它具有很强的吸尿能力和良好的透气性。但不应过高地估计纸吸水尿布的功能，还应经常更换尿布，清洁臀部，这样才有助于防治尿布皮炎。

(二) 痱子

痱子(Miliara或Prickly heat)是婴儿最流行的皮肤病症之一。其病因除外界的温度和湿度外，还由于婴儿的汗腺发育不完全，控制出汗的功能不足，难以保持身体的热量平衡，才产生痱子。痱子可分为白粟疹和粟疹。

白粟疹(Miliara crystallina)是角质层汗滞留。损害处是由直径小于1mm的小水泡簇所组成，在前额处较多。常在婴儿出生后1周发生，它是一种典型的新生婴儿皮肤病症。

粟疹(Miliara ruba)是由于汗的组分刺激引起的红泡。最常出现在颈、上胸部、上手足、腹部和腹股沟部位。由于很痒，婴儿能划破可以到达的部位，会导致细菌感染，引起化脓，并会留下疤痕。

现今，居室使用空调器增加，温度和湿度得到控制，婴儿痱子会减少。为了使皮肤干燥，防止痱子产生，使用痱子粉是合适的。但当痱子症状出现以后，应避免使用痱子粉，尽可能地减少损伤的恶化。

(三) 皮脂皮炎

皮脂皮炎(Sebaceous dermatitis)最常出现在头部、眼眉或脸部，这些部位皮脂分泌很丰富。皮脂皮炎典型地发生在出生1～2个月后，最长的是出生头4个月。其症状是玫瑰色油状磷片覆盖着红斑出现，并伴随中等程度的瘙痒。皮脂皮炎的起因可能包括不正常皮脂腺分泌功能，反常的维生素的新陈代谢作用和皮脂分泌及出汗的不平衡。

从皮肤护理的角度看，皮肤皮炎起因是皮肤清洁和洗涤不足，因而，使用婴儿皂和低刺激的护肤制品清洁皮肤，可防止皮脂皮炎。

(四) 特应性皮炎

特应性皮炎(Atopic dermatitis)在婴儿中较常出现。现今已引起重视，但其病因还不清楚。食物、褥套、屋内灰尘和遗传因素都可能是病因。为了防治特应性皮炎，最重要的因素是保持皮肤清洁和洁净的环境。

第二节 婴儿护理制品的基本要求

婴儿护理制品的基本要求与成人制品相似，然而，由于上述婴儿皮肤特性不同，对于婴儿护理制品，特别是婴儿护肤品，有些专门的基本要求需要着重强调。产品的配方、容器和其他方面都应与婴儿皮肤特性相符。Knowlton[2]提出婴儿护理产品应具有下列要求：

① 产品应具有特定有效的功能，并具有良好的外观和令人愉快的气味。

② 产品符合严格的安全标准，即使最年轻的皮肤使用也是绝对安全可靠的。

③ 产品应是用最纯正原料制成的，最终产品的微生物纯度应受到严格的控制，可免除感染的危险。我国化妆品卫生标准规定婴儿和儿童化妆品细菌总数不得大于500个/ml或500个/g。

④ 着色剂和香精的用量尽可能地低，以减少严重皮肤反应的危险。现今，市售无香精婴儿护理品日益增加。

⑤ 在确保有足够的防腐作用下，为免除沾污和使用者感染的危险的前提下，尽可能的使用最低水平的防腐剂。

⑥ 产品的包装设计应减少儿童可能吸入产品和其他方式误用的危险。应选用一些不易破碎、避免儿童吸入的包装和密封。

第三节 婴儿护肤品各论

一、婴 儿 粉

婴儿粉(Baby powder)的主要功能是吸收皮肤残留的水分，使皮肤干燥，并提供中等程度的润滑作用，减少清洁皮肤时可能的擦伤和不适。婴儿粉与一般爽身粉的区别是原料纯度较高，粉体经过消毒处理，含香精量较少。日本化妆品原料标准中规定婴儿粉可使用的原料包括下列品种:

① 颜料: 滑石粉、高岭土、云母、二氧化钛－云母。

② 金属皂: 硬脂酸锌、钙和镁，棕榈酸、肉豆蔻酸和月桂酸锌。

③ 淀粉类: 玉米淀粉、马铃薯淀粉、微晶纤维素。

1987年，日本厚生省通告，指示制造商应检查和控制婴儿粉的石棉含量，并认为合适的容器和产品类型(如压粉、浆状和油膏)可减少可能吸入的危险。

婴儿粉可添加少量的硼酸作为杀菌和缓冲剂。氧化锌作为温和杀菌剂，对防止尿布疹有一定的作用。

配方3－10－1 婴儿粉[5](质量分数/%)

	1	2	3	4	5
滑石粉(消毒)	96	98	98	98	90
氧化锌	2	—	—	—	—
烟雾法二氧化硅	—	—	—	—	2
硬脂酸	2		—	—	—
硬脂酸锌	—	-	2	-	—
不溶性淀粉	—	—	—	2	8
硼砂	—	2	—	—	—
香精			适量		

配方3－10－2 婴儿粉[3](质量分数/%)

	1	2	3	4
滑石粉(消毒)	80.0	74.0	95.0	90.5
硬脂酸镁	10.0	4.0	—	2.5
碳酸钙	10.0	—	—	—
高岭土	—	20.0	-	5.0
硬脂酸甘油酯	—	1.0		—
十六醇		1.0	—	—
淀粉	—	-	5.0	—
氧化锌	—	–	—	2.0
香精		适量		

配方3-10-3　　婴儿粉[2](质量分数/%)

滑石粉	77.90	氧化锌	2.00
淀粉	20.00	香精	0.10

配方3-10-4　　婴儿粉[1](质量分数/%)

氧化锌	2.00	角鲨烷	2.00
硬脂酸锌	3.00	滑石粉	88.00
白矿油	5.00		

二、婴儿护肤乳液和膏霜

婴儿护肤乳液和膏霜主要的功能与成人产品相似，它对皮肤起着清洁和保护的作用。传统的婴儿护肤膏霜为W/O型，具有高油/水比，特别在换尿布时，清洁皮肤后使用，在腹股沟和臀部皮肤表面形成油膜，降低尿布与皮肤之间的摩擦，避免擦伤。此外，W/O型膏霜蒸发较慢，不会有“冷”的感觉。但近年来，也开始流行O/W型的乳液和膏霜，这类产品不油腻，含水溶性聚合物，也能在皮肤上形成较完整的保护膜。

配方3-10-5　　婴儿护肤霜[3](质量分数/%)

	1	2		1	2
白矿油	26.00	15.00	海藻酸钠	0.36	—
羊毛脂	1.04	5.00	棕榈酸异丙酯	—	2.00
硬脂酸	0.94	2.00	蜂蜡	—	8.00
三乙醇胺	0.52	1.00	丙二醇	—	5.00
去离子水	69.68	52.00	PEG-400硬脂酸酯	—	10.00
硬脂醇	0.94	-	防腐剂、香精	适	量
十六醇	0.52	—			

配方3-10-6　　婴儿护肤霜(W/O型)[3](质量分数/%)

白矿油	35.00	硬脂酸蔗糖酯、双硬脂酸蔗糖酯(Croclesta F110)	3.00
十六-十八醇	0.50	甘油	1.00
凡士林	4.20	香精、防腐剂	适量
羊毛醇	1.25		
去离子水	55.05		

配方3-10-7　　防水婴儿护肤霜[6](质量分数/%)

乙烯吡咯烷酮/二十碳烯共聚物	6.00	十六-十八醇	1.00
聚甘油-3-二异硬脂酸酯	4.00	硬脂酸铝	1.00
PEG-7氢化蓖麻油	2.00	蜂蜡	3.00
油酸甘油酯	2.00	甘油	20.00
二辛基环己烷	9.00	七水合硫酸镁	1.00
硬脂酸辛酯	8.00	去离子水	加至100.00

配方3-10-8　　婴儿护肤霜(W/O型)[3](质量分数/%)

凡士林	20.00	甘油	3.14
失水山梨醇异硬脂酸酯	2.10	去离子水	60.87
微晶蜡	3.34	香精、防腐剂	适量
白矿油	10.55		

配方3-10-9　　婴儿护肤霜(W/O型)[2](质量分数/%)

白矿油	30.00	三乙醇胺	0.65
凡士林	2.00	丙二醇	1.00
硬脂酸	1.20	去离子水	63.45
硬脂醇	1.00	香精、防腐剂	适量
十六醇	0.70		

配方3-10-10　　婴儿护肤霜(W/O型)[1](质量分数/%)

二甘油单油酸酯	3.00	十六醇－2－乙己酸酯	5.00
失水山梨醇单硬脂酸酯	1.00	白矿油	10.00
硬脂醇	2.00	1,3－丁二醇	5.00
十六醇	1.00	硫酸镁	0.50
山萮醇	1.00	防腐剂	适量
硬脂醇硬脂酸酯	1.00	去离子水	加至100.00

配方3-10-11　　婴儿护肤霜(O/W)[3](质量分数/%)

白矿油	15.00	PEG－40失水山梨醇羊毛酸酯	1.00
硬脂酸	15.00	山梨醇	10.00
蜂蜡	2.00	去离子水	51.00
羊毛脂	1.00	香精、防腐剂	适量
PEG－20失水山梨醇羊毛酸酯	5.00		

配方3-10-12　　婴儿抗排泄物油膏[3](质量分数/%)

白矿油	83.50	二氧化硅(气雾法)	5.00
乙酰化羊毛醇	1.50	氧化锌	10.00

配方3-10-13　　防婴儿尿布皮炎护肤霜[7](质量分数/%)

组分A	二甲基硅氧烷/聚醚 (Abil EM－90)	2.00		聚甘油－3－异硬脂酸酯 (Tegin T－4753)	0.50
	凡士林	4.50		氢化蓖麻油	0.80
	二甲基硅烷(Abil 500)	3.00		合成蜡	1.20
	十六烷基二甲基硅氧烷 (Abilwax 9801)	1.50	组分B	去离子水	76.90
				氯化钠	0.60
	十六醇硬脂酸酯	5.00		防腐剂、香精	适量
	白矿油	4.00			

配方3-10-14　　防婴儿尿布皮炎护肤乳液[8](质量分数/%)

白矿油	4.00	凯松-CG	0.10
异链烷烃	2.00	咪唑烷基脲	0.20
PEG-5甘油硬脂酸酯	1.35	十六烷基吡啶鎓氯化物	0.05
硬脂醇醚-10	1.35	香精	0.20
吐温-20	1.00	去离子水	加至100.00
丙二醇	1.00		

配方3-10-15　　防婴儿尿布皮炎护肤乳液[9](质量分数/%)

十六-十八、十六-十八醇醚-20 (Promulgen D)	8.00	防腐剂(Germaben ⅡE)	1.00
二甲基硅氧烷	20.00	柠檬酸钠	3.00
PPG-2肉豆蔻醇醚丙酸酯 (Crodamol PMP)	5.00	柠檬酸	0.50
轻质矿物油	4.00	壬基羟乙基纤维素(Amercell HM-1500)	0.50
硬脂酸	10.00	去离子水	加至100.00

配方3-10-16　　婴儿洁肤乳液[2](质量分数/%)

白矿油	12.00	失水山梨醇单油酸酯	0.70
二甲基硅氧烷	2.00	丙二醇	1.00
棕榈酸异丙酯	1.50	去离子水	81.60
POE失水山梨醇单油酸酯	1.20	香精、防腐剂	适量

配方3-10-17　　婴儿润肤乳液[7](质量分数/%)

组分A	去离子水	76.90		硬脂酸单甘油酯(自乳化型)	1.00
	聚丙烯酸树脂(Carbopol 980)	0.10		十六醇辛酸酯	6.00
	山梨(糖)醇	5.00		甲氧基月桂酸辛酯	2.00
	EDTA-Na_4	0.50		维生素E醋酸酯	1.00
组分B	三乙醇胺	0.10		羊毛醇	1.00
组分C	山梨醇油酸酯	0.40		DEA十六醇磷酸酯	2.00
	聚乙烯吡咯烷酮衍生物(Ganex WP-660)	2.00	组分D	维生素A和D混合物	1.00
			组分E	防腐剂(Germaben ⅡE)	1.00

配方3-10-18　　婴儿护肤乳液[3](质量分数/%)

白矿油	25.00	羟乙基纤维素	0.20
二硬脂酸蔗糖酯	3.00	去离子水	71.30
硬脂酸蔗糖酯	0.50	香精、防腐剂	适量

配方3-10-19　　婴儿护肤乳液[2](质量分数/%)

白矿油	15.00	失水山梨醇单硬脂酸酯	1.00
二辛酸/二癸酸丙酯	5.00	甘油	2.00
环状二甲基硅氧烷	3.00	去离子水	72.50
POE失水山梨醇单硬脂酸酯	1.50	香精、防腐剂	适量

三、婴 儿 油

传统的婴儿油是最古老的婴儿护肤品，其目的是作用温和、能有效地清洁婴儿尿布覆盖部分的皮肤。婴儿油也有软化和润湿皮肤的作用，在皮肤表面形成油层，有阻隔尿布污物的刺激作用。

传统的婴儿油是以白矿油为主体的无水体系，由于精炼高纯度的白矿油，从稳定性、触感、屏障作用和经济成本等方面看，都是最合适的婴儿油基质。目前，还找不到其它原料可完全代替白矿油作为基质的。白矿油主要的缺点是较为油腻。现今，婴儿油一般都添加一些植物油(如豆油、棕榈核油、霍霍巴油等)、环状二甲基硅氧烷和肉豆蔻酸异丙酯等，以改善其油腻性和观感。

配方3-10-20　　传统婴儿油[4](质量分数/%)

	1	2	3	4	5
低粘度高纯白矿油	98.9	73.85	49.4	39.4	88.9
植物油	—	25.00	—	—	—
羊毛脂	—	—	5.0	—	—
肉豆蔻酸异丙酯	—	—	19.5	9.5	7.0
羊毛油(Lantrol)	—	—	25.0	50.0	—
羊毛油(Lanogene)	—	—	—	—	3.0
六氯酚	1.0	1.00	1.0	1.0	1.0
抗氧化剂(BHT)	—	0.05	—	—	—
香精	0.1	0.10	0.1	0.1	0.1

配方3-10-21　　婴儿油[2](质量分数/%)

白矿油(低粘度)	69.00	环状二甲基硅氧烷	15.00
肉豆蔻酸异丙酯	16.00	香精、加溶剂、抗氧化剂	适量

配方3-10-22　　婴儿油[1](质量分数/%)

白矿油(精制)	85.90	香精	0.10
2-辛基十二醇肉豆蔻酸酯	15.00		

四、婴儿浴用制品

婴儿皂是常用的婴儿浴制品，尽管现今还没有证据证实一般浴皂对婴儿皮肤有伤害作用，但浴皂碱性较强(pH 9～10)，这是它的主要的缺点。目前，婴儿皂主要是以温和的表面活性剂为基质的浴皂。主要使用的表面活性剂，包括脂肪酸钾和钠、酰基谷氨酸钠盐、酰基羟乙磺酸钠盐、磺基琥珀酸钠盐等。还添加过脂剂和杀菌剂等。

婴儿浴液主要要求对皮肤和眼睛刺激作用低，作用温和。活性剂含量低于同类的成人用品，它的清洁作用温和，外观为母亲和婴儿所喜爱。婴儿浴液与婴儿香波组成相近，两者常混用，其基体大多数为聚氧乙烯(3～4EO)烷基醚硫酸酯钠盐，含量较低(质量分数约为5～7%)，复配其他低刺激的温和表面活性剂和调理剂，香精含量尽可能的低。

配方3-10-23　　婴儿浴液[2](质量分数/%)

聚氧乙烯烷基醚硫酸酯钠盐(70%)	5.00	电解质(粘度调节)	0.50
月桂基甜菜碱(30%)	8.00	去离子水	84.50
PEG-7甘油椰子油脂肪酸酯	2.00	香精、防腐剂	适量

配方3-10-24　　婴儿香波[2](质量分数/%)

聚氧乙烯烷基醚硫酸酯钠盐	6.00	聚乙二醇二硬脂酸酯	1.50
椰子油基酰胺丙基甜菜碱	12.00	去离子水	74.50
聚氧乙烯(80)失水山梨醇单月桂酸酯	6.00	香精、防腐剂	适量

参考文献

〔1〕Imai, S. et al, Infant Skin and Its Care, Cosmetics & Toiletries Vol.107, No.7, 85～90(1992)

〔2〕Knonlton, J., Baby Care, in Chemistry and Technology of Cosmetics and Toiletries Industry, Williams, D.F. et al eds, 1st Edition, Blackie Academic & Professional, London·New York, 1992, pp.171～186

〔3〕Wilkinson, J.B. eds, Harry's Cosmeticolog, 7th, Chemical Publishing Company ,Inc., New York, 1982, pp.111～118

〔4〕Balsam, M.S. et al, Cosmetic Science and Technology, Vol.1, John Wiley & Son, Inc., U. S.A. 1972, pp.115～177

〔5〕deNavarre, M.G., Body, Talc and Baby Powder, in The Chemistry and Manufacture of Cosmetics, Vol.4, deNavarre, M.G. et al eds, Continental Press, 1975, pp.961～963

〔6〕DE 4,243,119(1994)

〔7〕Skin Treatment Formulary; Baby Care, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.7, 116～117(1992)

〔8〕EP 613,675(1994)

〔9〕WO 94 09,757(1994)

第十一章　几种特殊用途的护肤化妆品

世界各国化妆品的法规不同，对于疗效化妆品的规定也有较大的差别。我国《化妆品卫生监督条例》规定"特殊化妆品是指用于育发、染发、烫发、脱毛、美乳、健美、除臭、祛斑、防晒的化妆品"。其中除臭和防晒化妆品已在本书中另立篇章讨论过，染发、烫发、育发化妆品将在发用制品部分讨论。

这类化妆品是属于疗效化妆品，既是化妆品，但也用于治疗和预防疾病或影响人体的结构或功能。这类化妆品在美国被列为非处方药品(OTC药品)。日本厚生省把这类化妆品列为医药部外品或药用化妆品。近年来，这类制品发展较快，很多已成为一些大化妆品公司竞争的目标。

本章主要讨论抗痤疮(即粉刺)制品、健美制品、脱毛剂、足部制品和驱虫剂。

第一节　抗痤疮制品[1,2]

痤疮(Acne)是一种毛囊皮脂腺的慢性炎症，它好发于面部、前胸及肩胛部位。在某种程度上可以说是生理性症状。轻症的话可看作是青春的象征而不必忧虑，只是偶然瑕疵，但可发展成脓疱、囊胞，治愈后会留下粉刷瘢痕，的确给人带来不少烦恼。因此，需及早治疗，以免留下痕迹。痤疮发生最严重的时期，女性为16～18岁，男性为18～19岁，最严重的时期发生率可达35％～40％。

(一) 痤疮的形成和发生机理

青春期雄性激素增多，皮脂腺增大，皮脂分泌增多，同时使毛囊，皮脂腺导管角化过度，角质层脱落的扁平的死细胞落下毛囊漏斗部，与皮脂结合，产生混合物。如果这些混合物不能自由地排出至皮肤表面，而淤积于毛囊内便形成脂栓。当这些异常角化细胞聚集，下部漏斗膨胀时就产生成熟的粉刷。皮脂被毛囊中存在的细菌分解，生成脂肪酸，后者刺激毛囊引起炎症，致使毛囊壁损伤破裂，毛囊内容物进入真皮，从而，引起毛囊周围程度不等的炎症反应。

痤疮的发生机理，与以下三大因素有关：

① 对雄激素类固醇(如睾酮、去氢表雄酮、羟孕酮)反应的原因不明性加剧，致使皮脂产生增多。

② 痤疮丙酸菌(Propionibacterium acnes)增生。此菌为毛囊正常菌群组成，它以皮脂为其作用基质，并使之部分转化为游离脂肪酸(FFA)。痤疮丙酸菌还可激活补体通路，至少产生两种趋化因子，促使炎症发生。

③ 毛囊上皮细胞数量增多，并有粘着性，形成毛囊潴留性角化过度。后者发生原因仍未明晰。痤疮丙酸菌产生游离脂酸，可能是粉刺形成的主要因素。

潴留性角化过度，皮脂量增多和痤疮丙酸菌增生，引起毛囊肿胀和角化栓(粉刺)形

成。粉刺破入真皮，即发生炎症。以后，还可发生丘疹、脓疱、结节或囊肿。面、颈、胸、肩和背部的毛皮脂腺囊是最常见的。

轻度痤疮性损害以闭合和开放性黑头粉刺为其特征;中度痤疮有炎症性丘疹和脓疱发生(丘疹脓疱性痤疮);严重寻常痤疮以结节和炎症性囊肿为其主要损害，以后可引起凹陷或肥大性疤痕(结节囊肿性痤疮或聚合性痤疮)。偶尔可形成脓肿。

(二) 痤疮的处理和治疗

痤疮的处理和治疗主要包括: 减少皮脂排出，减轻毛囊潴留性角化过度，减少痤疮丙酸菌数量等。非药物处理方面，主要是油性皮肤的处理，不用封闭性油性化妆品和油脂，但长时间充分冲洗患处皮肤，并不能清除油脂及角化栓，不能使病损消失。每天对患区进行软柔，清洁处理2～3次，可使表面油性减少，但擦洗无论是否造成擦伤，都可因磨擦而伤及纤细的毛囊开口，然而，皮脂是必须经此渲泄的。粉刺压出以及化疗和冷疗，对某些经过选择的病人可能有益，总之，应在专业医师指导下进行。

痤疮的药物治疗是由毛囊角化程度、封闭度和发炎情况决定的。以非处方制剂，如硫、间苯二酚(即雷琐辛)、水杨酸、过氧苯甲酰、乳酸和乳酸乙酯等单独或复配应用较为普遍。如果未能奏效，可采用作用更强的药物，如维生素A酸(Retin A)、局用抗生素(如克林霉素和四环素)和过氧苯甲酰联合治疗等。过氧苯甲酰抗菌作用强，而角质溶解作用则甚小，单用本品，可能足以减少痤疮丙酸菌的增生，但局部和系统性应用抗生素可能也是必要的。无论过氧苯甲酰还是抗生素，都不能影响皮脂的生成。

很多人工合成的维生素A及其相关的天然衍生物［统称为视黄醛类(Retinoid)］具有抗瘤和防治皮肤病症的作用(即抑制角化、抗炎和免疫刺激效应、减低皮脂腺功能等)。现今，已有临床适用的视黄醛类制品推出，具有维生素A的防治皮肤病症的作用，而在某些严重副作用方面则常减少。局部应用维生素A酸和口服异维生素A酸，对治疗寻常痤疮有效。痤疮病因是复杂的，对于个别人来说，有时一些常规办法也不容易奏效。

(三) 药品的选择

1. 轻至中度痤疮

治疗轻度痤疮已有很多不同非处方制品可供选用，如条皂、无皂饼、清洁液、洗剂、凝胶和乳剂等。角质溶解剂促使脱皮和粉刺消融，主要有硫、间苯二酚、水杨酸。过氧苯甲酰对痤疮丙酸菌的抗菌作用，也是有效果。磨擦性颗粒(浮石、氧化铝、硼砂、聚乙烯)也常引入配方中，以清除表屑，但过分冲洗和激烈磨擦也须避免，否则，可能使病情加剧。

根据专家咨询组关于非处方药物(OTC)抗微生物类Ⅱ类制品的建议，美国食品及药物管理局(FDA)就痤疮的局部用药发布了一份暂行文件［Feder Registe, (Jan 15)1985］。过氧苯甲酰、硫和含间苯二酚治疗痤疮，都被认为是安全有效的。质量分数为0.5%～2%水杨酸也是安全有效的，但质量分数超过2%是否安全，则尚无充分资料验证。促使干燥的收敛剂(铝和锌盐)已列入无效类。很多配方中的防腐剂，都被认为是不安全或无效的。抗微生物药聚乙烯吡咯烷酮碘(Provdon - iodine)虽被认为有效，但正式归入有效类，仍嫌资料不足。

2. 中至重度痤疮

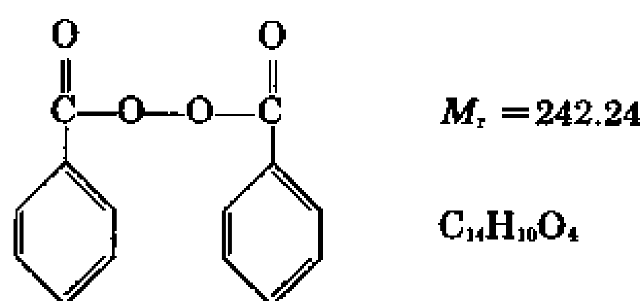
可局部用过氧苯甲酰，维生素A酸和抗生素。这类制剂大多数须凭医生处方购得。局部应用克林霉素、红霉素和甲氯环素磺基水杨酸酯主要适用于炎症性痤疮。这类药剂都需在医师指导下使用。

3. 重型痤疮

重型顽固性结节囊肿型痤疮，一般都需请教皮肤科医师，给予比较激烈的治疗。对此，首选异维生素A酸(孕妇禁忌)。口服大剂量四环素，或注射皮质固醇类药物。

(四) 几种治疗痤疮的药物

1. 过氧苯甲酰



$M_r = 242.24$

$C_{14}H_{10}O_4$

过氧苯甲酰以其抗菌作用单独或与其它适当药物(如维生素A酸、局用抗生素)联合应用，对治疗寻常痤疮有效。本品对痤疮丙酸菌的抑制作用，可使毛囊内刺激性游离脂肪酸生成减少。此外，还有轻微角质溶解作用。过氧苯甲酰有以带色和不带色的赋形剂配制的，含质量分数为2.5%～10%，可视需要选用。乳剂、洗剂和凝胶制剂皆有，油脂过多以及干燥皮肤，或较为少见的湿热地区，凝胶制剂可能更为适宜。

灵长类动物前臂局部应用过氧苯甲酰，可发生一定程度的吸收。主要代谢物是苯甲酸，但很快即由肾排出，使用治疗量时不致发生聚集。人类尚无系统性中毒的报告，但一定程度的刺激则在所难免，因为疗效和刺激之间，可能存在剂量—效应关系。遇到接触性荨麻疹与刺激作用严重时，可减少用药次数和剂量，仍未立即恢复者，即应停药。

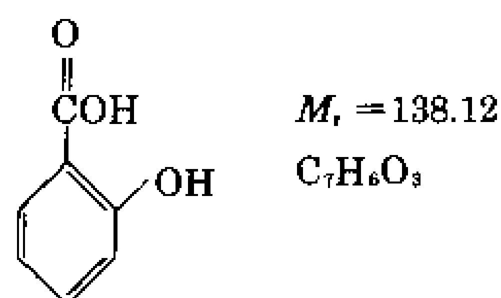
按推荐用药情况进行治疗的病人，1%～3%发生接触性过敏。过氧苯甲酰不可以封闭性敷裹方式应用，因本品为一剧烈试验性接触性致敏物(迟发型过敏)，根据对志愿者所作的一份研究，封包用药(含质量分数为5%～10%)后，70%受试者发生反应，如怀疑过敏，可以凡士林配质量分数为5%软膏或商品稀释制品进行试验。

市售的商品有含质量分数为5%和10%的清洁剂，醇凝胶、无醇凝胶、清洁棒和乳剂。也有含过氧甲酰质量分数为5%，硫质量分数为2%或过氧苯甲酰质量分数为10%、硫质量分数为5%(强化)洗剂；含过氧苯甲酰质量分数为5%及氢化可的松质量分数为0.5%的洗剂。

2. 间苯二酚

间苯二酚(雷琐辛)是角质溶解剂，能改变角蛋白，并略具抗菌和抗霉菌作用，现有制剂中，有弱脱屑作用。很多非处方制剂中，都含质量分数为2%～10%硫或间苯二酚。两者配伍，用于寻常痤疮、头屑、脂溢性皮炎、浅表霉菌感染和尿布皮炎的局部治疗。美国FDA认为间苯二酚治疗痤疮是安全有效的。

3. 水杨酸



水杨酸(又称柳酸)是角质溶解剂，能改变角蛋白，略具抗菌性。本品质量分数为0.5%～2%浓度，治疗痤疮，安全有效。含质量分数为3%～6%软膏，可用于头屑、脂溢性皮炎和银屑病。

水杨酸吸收迅速，由尿中排出则甚缓慢。故本品不应大面积使用，浓度不可过高，也不宜对肢体长期应用，特别是患糖尿病的婴幼儿及末梢血管病者应用更慎，否则，可能发生急性炎症，溃疡形成，甚至死亡。

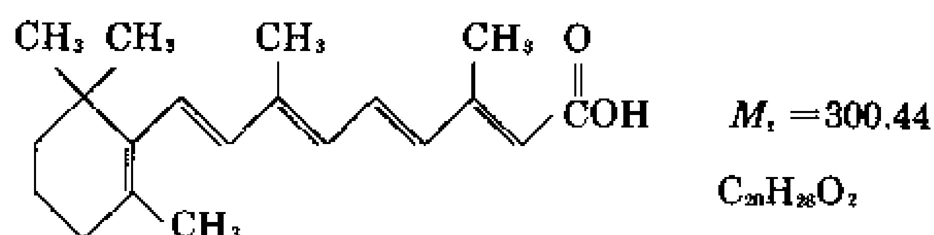
本品可制成粉剂、洗剂和软膏，也可与乳酸配伍使用。

4. 沉淀硫

沉淀硫是由1份氢氧化钙和10份水，在不断搅拌的情况下，添加2份升华硫，并加热至沸腾，不断搅拌至硫溶解，生成CaS_2O_3和CaS_5，然后，冷却、澄清、过滤。滤液加入稍稍过量的盐酸，则生成沉淀硫，其活性与一般硫不同。

沉淀硫与间苯二酚相似，两者常配伍使用，用于寻常痤疮、脂溢性皮炎、浅表霉菌感染和尿布炎的局部治疗。其用量质量分数为2%～10%。

5. 维生素A酸(Tretinoin或Retin－A)[4]



维生素A酸常称维A酸，系视黄酸的全反式构型。局部用于寻常痤疮的治疗。维A酸能减低毛囊上皮细胞的粘性，加速表皮细胞有丝分裂和更新。据认为，毛囊细胞更新加速，可防角化栓阻塞，并促使已有微观粉刺排出。治疗最初6周，痤疮可能加剧，但多数病人于3～4个月都能收到良好的效果。维A酸还可使皮肤角质层变薄，从而有利于其他抗痤疮药的透入。

据报道，维A酸对由光老化和其他理化性外因以及内因性老化过程所致修复性皮肤损害有效。

维A酸即使正确使用，也可能有刺激性。病人的敏感性也不尽相同。开始可每晚用药1次或隔日用药，完全避免阳光和日光接触，这有助于减轻刺激性。不出24～48h，皮肤即开始发红，并开始脱皮。如发生此种情况，治疗应停止，以后恢复用药时，应减低剂量，减少用药次数。在美国，含维A酸的制品列为药品，需皮肤科医生处方和在其指导下使用。

药量、用药次数和剂型均应因人而异，最常用的是质量分数为0.01%凝胶和质量分数为0.025%乳剂。这种含量的制品能保持有效的粉刺消融作用，又使刺激性降至最低限度。液体制剂的刺激作用一般更大些。

异维生素A酸(Isotretinon)　只用于囊肿性痤疮口服药。

6. 辛酰－胶原酸(Capryloyl－collagenic acid)[5]

$$CH_3—(CH_2)_6—CO—NH—\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}—COOH$$

辛酰－胶原酸是含有8个碳原子脂质氨基酸(简写C_8C_0)，它表现出抗皮脂溢和抗痤疮丙酸菌的特性。Nicolas[5]经20名志愿者临床试验，一个月治疗($w=4\%C_8C_0$)后，16人(其中14人为轻度粉刺，1人为中度粉刺，1人为较严重的普通粉刺)粉刺有显著的改变，占80%。19人(95%)对C_8C_0能容忍，只有1人有接触性皮炎。

(五) 配方实例

配方3-11-1　　**粉刺洗剂**(质量分数/%)

十二烷基硫酸酯三乙醇胺盐(30%)	80.0	甘油	5.0
沉淀硫磺	2.5	酒精	5.0
水杨酸	2.5	去离子水	4.5
薄荷醇	0.5	香精	适量

配方3-11-2　　**粉刺液**(质量分数/%)

间苯二酚	2.0	丙二醇	5.0
水杨酸	1.0	乙醇	35.6
六氯酚	0.1	蒸馏水	56.0
薄荷醇	0.3	香精	适量

配方3-11-3　　**粉刺液**(质量分数/%)

沉淀硫黄	1.5	乙醇	6.0
樟脑	2.0	去离子水	83.0
甘油	7.5		

配方3-11-4　　**粉刺清洗凝胶**[1](质量分数/%)

二氯苯氧氯酚(Triclosan)	3.00	椰子油基两性丙酸盐	5.00
薄荷醇	10.00	去离子水	37.00
DEA－油醇醚－3磷酸酯	2.50	乙醇(96%)	40.00
羟丙基纤维素	2.50		

配方3-11-5　　**粉刷清洗凝胶**[1](质量分数/%)

苯氧基异丙醇	2.00	羟乙基纤维素	1.00
月桂醇硫酸酯钠盐	5.20	去离子水	83.60
丙二醇	8.00	香精	适量
防腐剂(Dowicil 200)	0.20		

配方3-11-6	粉刺霜[1] (质量分数/%)		
羊毛醇醚-10(Laneth-10)	2.00	间苯二酚单乙酸酯	0.20
羊毛醇	0.50	硅酸铝镁	4.00
十六醇	5.50	对羟基苯甲酸甲酯	0.20
乳化蜡(Polawax)	6.00	沉淀硫	1.40
肉豆蔻酸肉豆蔻酯	2.00	去离子水	76.20
过氧苯甲酰	2.00	香精	适量

配方3-11-7	粉刺处理凝胶[6](质量分数/%)		
乙醇(95%)	40.00	水杨酸	2.00
聚丙烯酰胺、C_{13-14}异烷烃、十二醇醚-7 (Sepigel 305)	4.00	去离子水	加至100.00

配方3-11-8	粉刺处理霜[7](质量分数/%)		
乙氧甲酰基乙基壬二酸酯	10.00	羧基乙烯聚合物	0.90
乙醇	44.50	二异丙醇胺	0.45
丙二醇	22.10	去离子水	加至100.00

配方3-11-9	抗粉刺乳液[8](质量分数/%)		
弥罗松酚(Ferruginol)	0.01	乙醇	10.0
甘油	2.00	聚氧乙烯油醚	0.50
1,3-丁二醇	2.00	对羟基苯甲酸甲酯	0.10
柠檬酸钠	0.10	去离子水	加至100.00

配方3-11-10	无水粉刺搽剂[9](质量分数/%)		
凡士林	30.75	甘油	5.00
白矿油	15.00	椰子油酰羟乙磺酸钠	39.25
过氧苯甲酰	5.00	月桂基磺基乙酸钠	5.00

第二节　健美化妆品

健美化妆品是有助于使体形健美的化妆品。过去称为“减肥产品”(Slimming products)。近年来，在国外这类产品有较大的发展，对其作用机理的研究也不断的深入，这类产品称为“抗脂肪团”产品(Anti-cellulite)。

一、脂肪代谢的调节和脂肪团的形成[10]

来自人体未利用的营养物的贮存，会引起过量脂肪在人体内的积聚。当哺乳动物的代谢超过热量的摄取时，体内的碳水化合物、脂质或蛋白质在代谢过程中变为甘油三酯，贮存在脂肪细胞的空泡(v)内(图3-11-1)。过量脂肪的积存也可能是由内在酶和激素分泌功能的异常引起的，激素减少脂解酶的水平或加速有利于脂肪积聚的酶的生物合成。



图 3－11－1 脂肪细胞 (Adipocyte)

脂肪细胞是位于上皮层与肌肉之间连结组织的纤维网格内。这一高度血管化的中间层称为脂肪层或皮下组织，它也含有弹性纤维、蛋白葡聚糖和胶原。

(一) 局部脂肪积聚

甘油三酯过剩，引起脂肪细胞质块的积聚，称为"浓集局部脂肪沉积"或"局部脂肪沉积"(Local adiposity)。一般认为，皮下脂肪层的加厚是脂肪细胞的体积增大，而不是脂肪细胞数目的增生(Hyperplasia)。如果这些增大的脂肪细胞压迫邻近的组织，就可能降低静脉的血液循环和发生淋巴迁移，影响有关大分子的淋巴液的循环。由于妇女皮下组织结构的特点，妇女比男士更容易形成脂肪团。

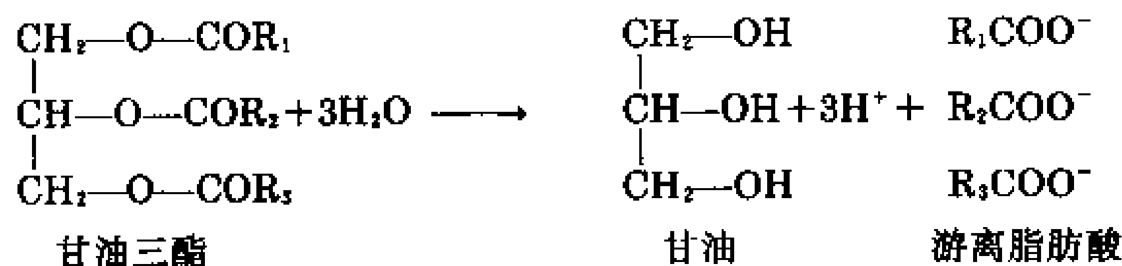
男士有较扩张的皮下组织排列。而妇女的皮下组织在真皮与皮下组织界面呈褥子状的结构，很少平行的纤维将皮肤与下层结构连结。在纤维将皮肤锚住的地方，可能出现"橙皮状"皮肤(peau－de－orange)或脂肪团块。这样的脂肪沉积甚至在体重正常或消瘦人的大腿和臀部部位也会出现。脂肪团在妇女中最常出现。

在减肥计划实施过程中，脂肪不是从所有部位和局部沉积物中以均匀的速度消失。而是腹部脂肪消失较大腿和臀部快。这种差别是由于每个组织部位脂肪生成和脂解的速度不同。在西半球，80％的妇女不管是否肥胖都感到有必要减少皮下脂肪层，这些脂肪层特别集中于大腿、髋和臀部。男士脂肪层常出现在上腹、三角肌和颈背部。

当脂质硬化(Liposclerosis)和脂质水肿(Lipoedemas)时，皮下注射淋巴造影对比介质显示出缔结构的改变。现今，局部脂肪沉积归属于退化生活力缺损脂膜病症(regressive abiotrophic panniculosis)。

(二) 脂解过程(Lipolysis)

脂解是脂肪甘油三酯降解成甘油和游离脂肪酸(FFAs)的过程:



$$\begin{matrix} CH_2-O-COR_1 \\ | \\ CH-O-COR_2 \\ | \\ CH_2-O-COR_3 \end{matrix} + 3H_2O \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix} + 3H^+ + \begin{matrix} R_1COO^- \\ R_2COO^- \\ R_3COO^- \end{matrix}$$

甘油三酯　　　　甘油　　　　游离脂肪酸

随着甘油三酯水解后，长链的FFAs进人线粒体内，氧化成CO_2和H_2O，以腺苷三磷酸形式产生能量。在细胞浆内FFAs也可能重新酯化为甘油三酯。

二、局部脂质不良的可能病因[10~14]

至今，局部脂质不良的可能病因还未完全了解清楚。目前，有两种主要的观点：脂肪细胞代谢调节失调和微循环血流分配不均。

(一) 脂肪代谢的调节

现今，认为脂解部分地是通过脂肪细胞表面的β－肾上腺素受体和α_2－肾上腺素受体的神经系统作为媒介。一些激素，如肾上腺素、去甲肾上腺素、高血糖素和促肾上腺皮质激

素(ACTH)等通过膜的受体对腺嘌呤环化酶(Adenyl cyclase)活化作用迅速刺激脂解作用(图3－11－2)。已知的β－肾上腺素刺激素，包括可可碱、茶碱、茶碱乙酸、氨茶碱、咖啡因、异丙肾上腺素和肾上腺素。一些拮抗剂，如育享奥(Yohimbine)、α－育享奥、哌氧环烷(Piperoxan)、酚胺唑啉(Phentolamine)、二氢麦角胺(Dihydroergotamine)和烟酸(Nicotinicacid)及其衍生物等通过对α_2－肾上腺素受体的作用，降低腺嘌呤基环化酶的水平，抑制环腺苷酸的生成。两种类型的受体都与腺嘌呤基环化酶连结，称为G－蛋白，其中刺激剂记为Gs，拮抗剂记为Gi(图3－11－2)。

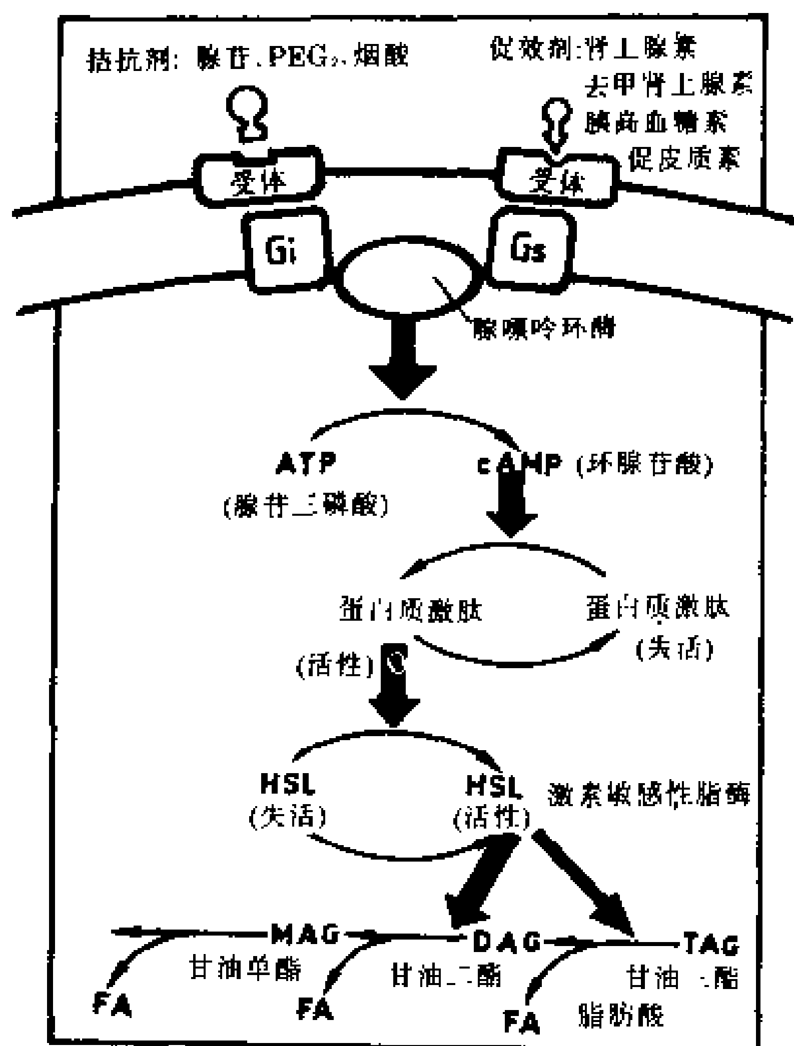


图 3－11－2　控制脂解的生物化学机理

体外试验结果表明，一些可使β－肾上腺素受体活化的刺激剂可促进脂解，或减小脂肪细胞的大小，而一些可使α_2－肾上腺素受体活化的制剂产生阻隔作用，阻止脂解作用。因而，将β－肾上腺素刺激剂和α_2－肾上腺素抑制剂结合能促进脂解。此外，α_2－肾上腺素抑制基在有刺激β－肾上腺素和α_2－肾上腺素的制剂存在下也可使脂解进行。

由于，妇女髋部和臀部内贮存的脂肪粒子细胞内α_2－受体和β－受体很多，且较难减少。当β－受体被活化时，可克服α_2－受体引起对脂肪释放的阻力。

环腺苷酸(cAMP)含量的增加，作为第二信使激活蛋白质激酶(Protein kinase)，其次，蛋白质激酶通过磷酸化使对激素敏感性脂酶(HSL)活化。HSL第一阶段催化脂解贮存在脂肪细胞内的甘油三酯(TAG)变为甘油二酯(DAG)和脂肪酸，HSL进一步催化脂解，产生甘油单酯和脂肪酸。脂肪酸是通过其他酶的代谢途径除去的。综上所述，可看出脂解酶与底质(脂肪细胞内的TAG)之间复杂的生物化学反应失调可能是脂肪细胞局部脂质不良的基本原因。

局部肾上腺素调节剂的给药可增加β－肾上腺素刺激剂的浓度，α_2－肾上腺素抑制剂也有相似的作用。若通过局部给药成功地降低脂肪细胞的沉积，需要在脂肪沉积部位保持较高的浓度，较有效的办法是采用脂质体、纳米微球、或其他方法［如组织靶定标(tissue－targeted)］增加基质的给药浓度。

(二) 局部微循环失调

Curri[11~13]等评述局部微循环对局部脂质不良的影响，认为脂质沉积重要的因素是局部微循环失调。一般说来，通过脂肪细胞血流和淋巴液流的速度与脂肪生长有相反的关系。慢的循环促进脂肪生长，快的循环促进脂解。在某些情况下，肥胖和消瘦并存，这样造成治疗上的困难。重力的作用，也障碍淋巴液和静脉血液的回流，对促使人体下肢肥胖

产生附加的影响。

Curri认为应停止使用脂肪团(Cellutite)一词，需应用更确切的术语来描述这类病症。脂肪组织大小增至比正常人大，临床上称为肥胖；没有病理学变化的脂肪细胞局部脂质不良称为局部脂质沉积(Localized adiposity)。提出用"水肿性纤维硬化膜病症"(edematous－fibrosclerotic panniculopathy)来描述臀部、膝部和妇女乳房上侧的肥胖症。这类肥胖症主要在妇女中出现，其临床症状下肢静脉停滞和功能不全。

局部微循环失调引起反常静脉微血管通透性、局部缺血、微血管扩张、脂膜病症和慢性静脉停滞等。要防止脂肪细胞进一步受损害，必须确保足够和功能良好的局部微循环，防止微循环分配失常。

三、处理脂肪团的活性物

表3－11－1列出了目前国外市售的一些抗脂肪团的活性物名称、可能作用模式、推荐使用浓度和参考价格范围。

表 3-11-1　　国外市售一些抗脂肪团的活性物

1. Aminophylline (Spectrum Sigmal Aldrich)氨茶碱
   作用模式：通过磷酸双酯酶抑制作用的β－肾上腺素刺激作用
   推荐使用质量分数：3%～10%(质量分数超过1.0%～1.5%乳液或膏霜变棕色，并有结晶析出，添加乙二胺可使之稳定
   稳定的pH范围：8.3～8.9　参考价格范围：US$88.38/kg
2. Liposome Slimmigen (Laboratories Serobiologiques)脂质体减肥剂
   推荐使用质量分数：3%～7%　参考价格范围：US$68.78/kg
3. CoaxelBody slimming/cellitite Treatment (Sederma Inc.)身体减肥/脂肪团处理剂
   推荐使用质量分数：3%～8%　参考价格范围：US$238.1～275.58/kg
4. Methylsilanetriol fheophyllinate or fheophyllisilane C (Exsymol/Biosil Technologies)黄原碱(7－茶碱乙酸)与甲基硅烷醇结合物
   推荐使用质量分数：4%～6%　稳定pH值范围：3.5～7.0
   参考价格范围：US$81.57～99.21/kg，纳米微球US$165.35/kg
5. Silanol mannuronic acid (Exsymol/Biosil Technologies)硅烷醇甘露糖醛酸
   推荐使用质量分数：6%　稳定的pH值范围：3.5～7.0
   参考价格范围：US$72.75～81.57/kg，纳米微球U$149.91/kg
6. Activated Botanicals DSD－105 OS Chinese Herbal Complex (Venice Botanical/Biosil Technologies)
   活性植物DSD－105OS复合中草药
   推荐使用质量分数：3%～10%　参考价格范围：US$30.20/kg

(一) 甲基黄嘌呤

咖啡因和其他一些植物含黄嘌呤类生物碱，这类物质在处方含量范围内使用是无害的。咖啡因、氨茶碱、可可碱、茶碱、茶碱乙酸和茶乙酸/海藻酸等黄嘌呤类生物碱能抑制磷酸双酯化酶，因而提供β－肾上腺素的刺激作用。这类黄嘌呤类生物碱使甘油三酯代谢，有助于局部地使过剩的脂质转移变成FFAs，然后，由淋巴系统消除。

茶碱已列入美国CTFA化妆品原料词典第2版(1973，1977)，第3版时取消，但第4和第5版又重新出现。这无疑表明茶碱的安全性和有效性得到证明。表3－11－2列出一些临床试

验的结果。

表 3-11-2　　一些抗脂肪团活性物临床试验结果

活性物	对象	处理时间/d	活性物质量分数/%	大腿周长减少尺寸/mm
氨茶碱	20名肥胖者	28	3~10	19.05(平均)
氨茶碱	5名(27~47岁)	28	控制	12.7~31.75
氨茶碱	28名肥胖者	49	10	6.35
氨茶碱	23名肥胖者	42	10	12.7~19.05
氨茶碱/育亨宾	6名肥胖者	28	未测定	12.7~19.05
咖啡因/茶碱/草药提取物	20名正常人	30	7	25.4(平均5%)
咖啡因/肉碱/辅酶A	25名正常人	28	5	41.66(平均8.2%)
茶碱乙酸/甲基硅烷醇	9名正常人	30	6	19.05~31.75
	15名正常人	60	6	19.05~69.85
甘露糖醛酸/甲基烷烷醇	10名正常人	50	5	6.35~31.75

(二) 硅烷醇及其复合物

由于氧化的自由基与蛋白质和蛋白葡聚糖反应，所以自由基，特别是超氧化物自由基［O_2^-］具有细胞毒性。它们与细胞DNA反应，能诱发突变。在细胞膜或花生酸中的不饱和脂肪酸产生的脂质过氧化物会形成细胞毒性的衍生物，如丙醛。过氧化物和丙醛会使胶原瓦解、弹性组织破坏(炎症现象)和邻近组织变硬(硬化)。

当结构蛋白糖基化作用(网状化作用)是在酶催化下进行时，过程是正常和可逆的。而这过程如果是非酶过程，则会引起纤维硬化，弹性丧失，组织出现衰老的特征。

人体弹性纤维研究结果证实，硅烷醇通过在羟基化胶原氨基酸和弹性纤维之间搭起桥，能对抗网状化过程，防止非酶过程的糖基化作用引起交联，保护纤维。因而，可以将自由基抑制剂和弹性纤维刺激剂(使连结组织再生)添加于脂解诱发剂中，对组织保护是有利的。硅烷醇已显示出使胶原和弹性纤维再生的作用，对抗弹性纤维的破坏和胶原的降解，重组蛋白葡聚糖和结构糖蛋白有作用。

脂肪细胞肿胀会压迫静脉和淋巴微细管，这会导致邻近细胞中毒引起排放缺陷。硅烷醇可改善静脉和淋巴微细管的通透性，使之更容易除去排出物。

硅烷醇甘露糖醛酸刺激胞内cAMP，活化脂肪细胞内的脂解作用。在正常使用的含量下，硅烷醇甘露糖醛酸的活性比其他一般脂解化合物(如茶碱)大7倍。该化合物亦表现出突出的抗自由基［特别是O_2^-和丙醛)、抗炎和抗水肿活性。它可减少弹性纤维的破坏和胶原的降解。由于硅烷醇甘露糖醛酸对细胞膜糖蛋白葡糖基有强的亲合作用，因而它可以反复地重组蛋白葡聚糖和糖蛋白，有助于产生连结组织。

试验证明，硅烷醇的存在使茶碱乙酸的脂解活性增加(表3－11－2)。茶碱乙酸与硅烷醇结合处理脂肪组织，由于它对细胞膜糖蛋白的葡糖基的亲合作用，导致腺嘌呤基环化酶的形成，促进cAMP合成，活化了一系列反应，如激素敏感性脂酶的活化。

甲基硅烷三醇也能阻止不饱和甘油三酯的积聚。增加甲基黄嘌呤的活性。尽管甲基硅烷三醇不能抑制磷酸双酯酶，但其存在有利于甘油三酯的脂解，刺激腺嘌呤环化酶。

(三) 辅酶A和l－肉碱(Coenzyme A＋l-carnitine)

临床试验结果证明，将β－肾上腺素刺激剂、α_2－肾上腺素抑制剂与磷酸双酯酶抑制剂(如咖啡因)结合，对加速体内局部脂肪沉积的减少是更有效的。三种组成分中可能是磷酸双酯酶最有效，其次为β－肾上腺素刺激剂，再次为α_2－肾上腺素抑制剂[15]。从上述微循环失调影响的讨论中可看出，改变影响脂解酶系统不是缓和局部甘油三酯唯一的途径。静脉和淋巴微循环作用和连结组织的降解对过度脂肪沉积是起着重大的作用。如果找到另外一些微循环的调节剂，便可增强和增加α_2－抑制剂和β－刺激剂的作用。

β－肾上腺素刺激剂和α_2－肾上腺素抑制剂增加脂解作用可能不足以除去浓集的局部脂肪沉积，特别是一些体重未超过标准的人，局部脂肪沉积是很顽固的。在这些顽固的脂肪细胞内，由于慢的和惰性的能量转移，以及由于脂解增加产生的FFAs的胞内积聚，可能在细胞内以酸积聚物的形式存在，实际上会抑制脂解。因而，为了消灭较大量的甘油三酯，可以使用活性物，使FFAs进入线粒体的氧化作用位置。

生化介质辅酶A和l－肉碱可起着上述的作用。CoA和l－肉碱可引导一个"单向FFA泵"，供给线粒体呼吸链的燃料，然后，使过量的甘油三酯排空。

将CoA和l－肉碱添加于甲基黄嘌呤的衍生物中，可反复地增加FFAs的吸取和破坏，引导FFAs活性迁移通过线粒体膜。开始FFAs与CoA分子结合，形成酰基CoA络合物。肉碱－乙酰转移酶将酰基移至l－肉碱，形成酰基－肉碱，外表上只是脂肪酸的一种形式，但它能通过线粒体的膜。在线粒体内，肉碱－酰基转移酶把酰基从肉碱移至胞内线粒体CoA分子上。这样，又释放出肉碱，又可与其它脂肪酸结合。

在线粒体内形成的活化酰基－CoA，当经历β－氧化作用和转变成CO_2和H_2O时，以ATP的形式将能量释放出来。ATP产生的增加提高甘油三酯脂质酶的功效，有助于甲基黄嘌呤对cAMP降解的抑制作用，因而增加甘油三酯的分解。

(四) 草药提取物

一些草药，如大麦、常春藤、假叶树、蘑菇、地下车轴草、蓟类和柠檬等都含有一些对静脉血管有营养作用的组分(表3－11－3)。这些草药的使用可改善皮肤末梢的微循环，使不易透滤的排泄物排出，组织变化，并能提供收敛、营养和局部加固的作用。

含有黄嘌呤衍生物的一些专门的草药，由于有局部静脉营养的活性，长期以来用作减轻充血剂(Decogestant)。一些专利和文献也报道过一些植物提取物，如常春藤、假叶树、海藻和可可豆提取物、萜烯和嘌呤碱等具有减肥和抗脂肪团的作用。已分离出具有抗脂肪团活性的三萜烯皂草苷络合物(α－常春藤素、常春藤糖苷B和常春藤糖苷)。由于海藻提取物含有碘化有机络合物，具有强减肥和抗脂肪团的生理作用。

表 3-11-3　　减肥产品常用的一些草药提取物

学名	通用名	译名
Alchemilla	Lady's Mantle	斗篷草
Algae thallus	Kun－Bu	昆布
Aloysia triphylla	Verbena	三叶过红藤
Basidiomycetous fungi	Mushroom	蘑菇

续表

学名	通用名	译名
Camllia japonica	Japanese Green Tea	红山茶
Camllia sinensis	Tea or Cha	茶
Carthami tinctori	Hong Ha	红花
Cirsium	Lady's Thistle	蓟类
Citru Limon	Lemon	柠檬
Cola acuminata	Kola Nut	可拉果
Cratagus pinnatifida	Sha Zha	山楂
Equis etum	Horsetail	马尾草
Equistum hiemalis	Mu Zei	木贼
Filipendula	Meadowswect	珍珠花
Foeniculum officinale	Fenel	茴香
Fucus vesiculosus	Algae or Bladder warck	海藻
Glechoma longituba	Jin Qian Cao	连钱草
Hedera helix	Ivy	常春藤
Horcleum	Barley	大麦
Ilex paraguariensis	Paraguay Tea	巴拉圭茶
Laminaria digitata	Devil's Apron	掌状海带
Mitchella repen	Strawberry	草梅
Origanum vulgare	Marjoram	牛至(北茵陈)
O. aristata	Orthosiphon stamineus, Java or Indian kidney Tea	印度肾茶
Pilocarpus jaborandi	Jaborandi	无果芸香
Plantago asiatica	Che Qian Zi	法车前草
Plectranthus barbatus	Swedish ivy	瑞典常春藤
Polygoni multiflori	He－Sho－Wu	何首乌
Ruscus aculeatus	Butcher's Broom	假叶树
Sargassum pallidum	Hai－Zao	海蒿子
Terminalia sericearoot	(Combretaceae)	使君子科植物
Visnaga Vera, Ammi Visnaga	Khella or visnaga; Umbelliferae	阿米芹

四、配方实例

配方3-11-11 **减肥凝胶**[18](质量分数/%)

烟酸苄酯	0.50	甘油	3.00
聚氧乙烯壬基酚醚－12	5.00	香精	0.30
聚丙烯酸树脂(Carbopol 940)	1.00	防腐剂	0.30
乙醇	30.00	去离子水	加至100.00
三乙醇胺	0.30		

配方3-11-12　　减肥膏[17](质量分数/%)

经神组织生长因子(m-NTGF)	0.05	抗氧化剂	0.30
地蜡	10.00	金盏花油提取物(Calendula oil)	10.00
棕榈酸异丙酯	10 00	山金车油提取物(Arnica oil)	5.00
白凡士林	15.00	香精	1.00
防腐剂	0.20	白矿油	加至100.00

配方3-11-13　　减肥凝胶[18](质量分数/%)

组分A	聚丙烯酸树脂(Cabopol 940)	1.30
	去离子水	34.45
	乙醇	29.25
组分B	PPG-26丁醇醚-26.PEG-40氢化蓖麻油	1.00
	去离子水	12.70
	对羟基苯甲酸甲酯和丙酯钠盐、咪唑烷基脲	0.30
	积雪草提取物、1-肉碱、生物类黄酮、咖啡因、海藻提取物、有机硅、水杨酸、D-泛醇、三乙醇胺(Lipofirm LCW, Les Coloranls Wackher)	10.00
组分C	香精	0.50
	PPG-26丁醇醚-26.PEG-40氢化蓖麻油	0.50
组分D	三乙醇胺(99%)	1.50
	去离子水	4.50
组分E	着色剂(D&C Green 5WC73, 0.5%水溶液)	适量

配方3-11-14　　抗脂肪团凝胶(Anti-Cellulite gel)[18](质量分数/%)

去离子水	33.00	水、丁二醇、海藻提取物(APT)(Centrechem)	3.00
甘油、甘油聚丙烯酸酯(Hispagel 200)	50.00	透明质酸钠	2.00
去离子水、假叶树提取物、瓜拉那(Guarana)提取物、碘化展伸蛋白(Pronale Anti-Celletite)	12.00	防腐剂	适量

配方3-11-15　　减肥乳液[19](质量分数/%)

羊毛花根茎提取物(Tuber fleeceflower)	2.0	木贼提取物	3.0
海藻提取物	2.0	棕榈酸异丙酯	5.0
常春藤提取物	4.0	对羟基苯甲酸甲酯	0.1
茶提取物	4.0	对羟基苯甲酸丙酯	0.1
红花提取物	1.0	吐温-80	2.0
月见草提取物	5.0	蒸馏水	70.0
泽泻提取物	1.5	香精	0.3

配方3-11-16 抗脂肪团乳液[20](质量分数/%)

昆布水提取物(CLMDI,ISI)	20.00	芦荟	5.00
纯水	加至100.00	纯海水	10.00
常春藤提取物(EG008,ISI)	4.00	香精、防腐剂	适量

配方3-11-17 身体健美凝胶(Body Contouring Gel)[20](质量分数/%)

组分A	去离子水	46.195
	聚丙烯酸树脂(Cabopol 980)	0.500
组分B	丙二醇	4.000
	对羟基苯甲酸甲酯	0.150
	对羟基苯甲酸丙酯	0.050
	苯氧基乙醇	0.700
组分C	乙醇(95%)	25.000
	薄荷醇	0.025
	香精	0.150
	聚氧乙烯壬基酚醚	0.500
组分D	去离子水	15.000
	EDTA-Na_4	0.030
	三乙醇胺(99%)	0.500
	着色剂(FD&C Blue No.1,0.1%水溶液)	0.200
组分E	甲基硅烷醇、羧甲基茶碱海藻酸酯、水解弹性蛋白、异丙二醇、水、积雪草提取物、甘草提取物、山金车花提取物、假叶树提取物、蛋氨酸铜、蛋氨酸钴(Slimming Complex.G-491, Tri-K)	7.00

配方3-11-18 芦荟臀部减肥膏[19](质量分数/%)

组分A	芦荟100:1粉	52.00
	对羟基苯甲酸甲酯	0.20
	丙二醇	3.00
	去离子水	9.00
组分B	棕榈酸辛酯	5.00
	硬脂酸甘油酯	2.50
	硬脂醇	3.00
	十六醇醚-20	0.30
	二甲基硅氧烷(350)	1.50
	生育酚	0.01
	维生素A棕榈酸酯	0.01
	抗氧化剂(BHT)	0.05
	十六-十八、十六醇醚-20	3.00
	对羟基苯甲酸丙酯	0.10
	丙二醇、水、锦葵提取物、常春藤提取物、黄瓜提取物、接骨木类提取物、山金车花提取物、墙草属提取物(Phytelene EGX251)	0.01
	瓜拉那(Guarana)提取物(Guarana Actipte)	0.01
	墨角藻(Bladderwrack)提取物	0.01
	环状二甲基环氧烷	3.00
组分C	可可(6%)、咖啡因(6%)	16.60
	咪唑烷基脲(1:1溶液,Germall 115)	0.40
	防腐剂(DMDM hydantion)	0.10
	香精	0.20

第三节 脱 毛 剂

脱毛剂(Depilatories)[21,23]是一种不需要利用剃刀或电动剃毛器而能除去皮肤上柔毛的化妆品。除毛的方法包括剃毛、电解除毛和脱毛剂除毛。脱毛剂包括拔毛剂(Epilatories)、化学脱毛剂(Chemical depilatories)和磨毛剂(Abrasive)。近年来,市售的脱毛剂主要是化学脱毛剂,其它类型脱毛剂已少见。

脱毛剂按其形态可分为液态、软膏状和粉状三种。粉状脱毛剂使用前需先与水搅拌成软膏状,然后再擦用。市场上仍以软膏状脱毛剂较受欢迎。

一、各种脱毛方法的比较

脱毛制品主要用于将面部和小腿的柔毛、腋下毛除去,主要为妇女所应用。最早流行的除毛方法是剃毛(剃刀或电动剃毛器)。剃毛的主要优点是快捷,简便和有效。对于除去较粗和挺硬的、生长在较平皮肤表面的须毛是很有效的,但对于长于躯体凹凸不平的皮肤表面上(如小腿和腋下)的柔毛,在剪除时易造成皮肤的损伤,而且切除仅及至毛孔入口,数天后又长出黑色的毛头,柔毛还会变得粗硬。

拔毛剂将柔毛或腋下毛从球根或乳头内拔出,需经过较长的时间,毛才从乳头处再生到达皮肤的表面。然而,拔毛时会有痛感,有时还会引起一些皮肤损伤。现今已较不流行,但一些美容院仍在使用。

电解除毛与机械方法除毛不同,它是最有效的永久性除毛的方法。该法是将一些针插入毛囊,然后通入弱的直流电,完全破坏毛根。虽然,这种方法较彻底,但必须有经验的皮肤科医生或美容师才可施用。它耗时多,成本费用也较高。对每根毛都要进行处理,即使是有资历的美容师一次也只能清除25~100根毛。

化学脱毛剂可使表面的柔毛除净,无痛楚,并使皮肤更平滑。化学脱毛剂是现今最流行的脱毛剂,它刺激性较低,除有美容效果外,也能消除毛头,延缓其生长的作用。

二、拔 毛 剂

根据使用方法拔毛剂可分成两种,一种是由蜡质、粘着或成膜物构成的制品(所谓拔毛质块)。使用前它需温热,然后直接施于大面积的有毛皮肤上,当冷却和硬化时,毛被牢固地嵌埋入所涂的蜡块中,快速扯或剥去蜡块,实际上使柔毛剥去,常常是从毛囊处剥除。此外,还可将蜡块制成棒状,使用前在明火处稍微温热,然后将融化的末端压在需脱毛的皮肤上,冷却后,将棒块从皮肤快速剥离,柔毛即被带走,皮肤完整无损。

另一种拔毛剂是一种带有棉布背底的粘贴物,粘贴物牢固地贴在需脱毛的皮肤上,然后快速地扯开,便可除去软毛。此外,还有类橡胶基脱毛剂[24]。

(一) 拔毛蜡棒

拔毛蜡棒主要由松香、蜂蜡为基质,添加一些白矿油、棉籽油和凡士林等调节其性能,经加热融化均匀,注模而制成。也可添加小量樟脑,使之有冷却感;添加局部麻醉剂如苯唑卡因(即对氨基苯酸乙酯)可降低疼痛感;添加杀菌剂可防止或减少可能的感染。

配方3-11-19 　　　　拔毛蜡棒[21~23](质量分数/%)

	1	2	3	5	6	7
松香	42	50	64	68	52	50
蜂蜡	37	24	8	22	25	24
白蜡	—	20	—	—	17	20
地蜡	—	—	—	10	—	—
巴西棕榈蜡	6	·	24	—	—	—
棉籽油	—	—	4	—	—	—
白矿油	15	—	—	—	—	—
凡士林	—	4	—	—	5	4
苯唑卡因	—	2	—	—	—	2
香精			适　量		1	适量

(二) 拔毛贴

配方3-11-20 　　　　拔毛贴[21](质量分数/%)

松香	62.0	塔鲁香脂	0.4
植物油	32.8	柠檬草香油	0.2
二乙醇胺	3.6	对氨基苯甲酸丁酯	0.4
安息香(即二苯乙醇酮)	0.4	乙醇	0.2

配方3-11-21 　　　　拔毛贴[22](质量分数/%)

	1	2	3
松香	63.0~71.5	67.0	—
聚乙二醇松香酯	·	—	69.0
白蜂蜡	15.0~19.0	17.5	16.5
白矿油	13.0~17.0	15.0	14.0
抗氧化剂(酚基-β-萘胺)	0.5~1.0	0.5	0.5

三、化学脱毛剂

化学脱毛剂是一种能使毛变软，毛强度变低，在2~6min内即可将毛抹去或冲洗掉的脱毛剂。由于毛干的成分与皮肤相似，化学脱毛剂难免会对皮肤有损伤，所以，脱毛剂列为特殊用途化妆品。

(一) 理想的化学脱毛剂特点

① 对皮肤无毒，不刺激皮肤。

② 能有效地脱毛。在4~6min内使毛变软，并呈塑性，易于擦除或冲洗除去。

③ 最好是无气味或尽可能低的气味。

④ 贮存稳定，在保质期内不变质。

⑤ 不会损伤衣服。

⑥ 外观宜人，无色或天然色，若为膏体和乳液，质地细腻。

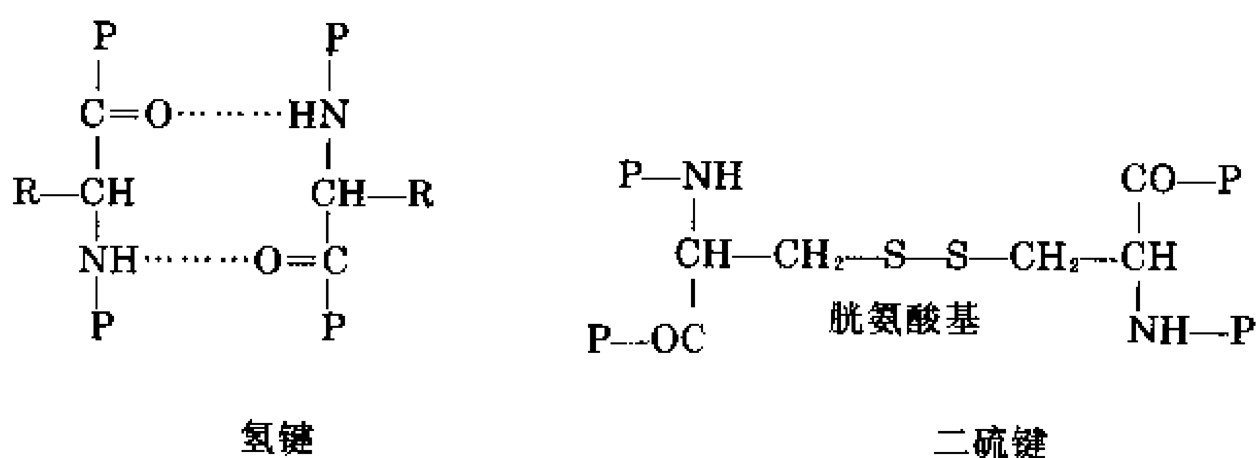
(二) 化学脱毛剂的作用机理

毛发主要由角蛋白组成。天然角蛋白能耐胃蛋白酶和胰蛋白酶的酶解作用。一般情况下，在接近室温时，稀酸或碱和有机溶剂对角蛋白没有明显的作用。角蛋白可分为α－角蛋白和β－角蛋白两类，α－角蛋白在角蛋白中占优势。它主要是由α－螺旋构象的多肽链构成的，多肽链大体与角蛋白的长向平行。α－角蛋白中，三股右手α－螺旋向左缠绕，拧成一根称为原纤维的结构。原纤维再排列成“9＋2”的电缆式结构，称为微纤维。成百根微纤维包埋在含硫量很高的无定型基质中，结合成一不规则的纤维束，称为大纤维。大纤维沿轴向排列形成毛发，外面包有皮层细胞和鳞状细胞(角质层)。

毛发结构的稳定性是多肽链之间各种作用力所决定。这些作用力包括：盐键、氢键、二硫键、范德华力、共价多肽或酯键。其键合形式如下：

```
P                                        P
|                                        |
CO                                       NH
|                                        |
CH—(CH2)4—NH3+ -OOC—CH2—CH                   P: 代表肽链
|                                        |
NH   赖氨酸基        天冬氨酸基          CO
|                                        |
P                                        P
```

盐键

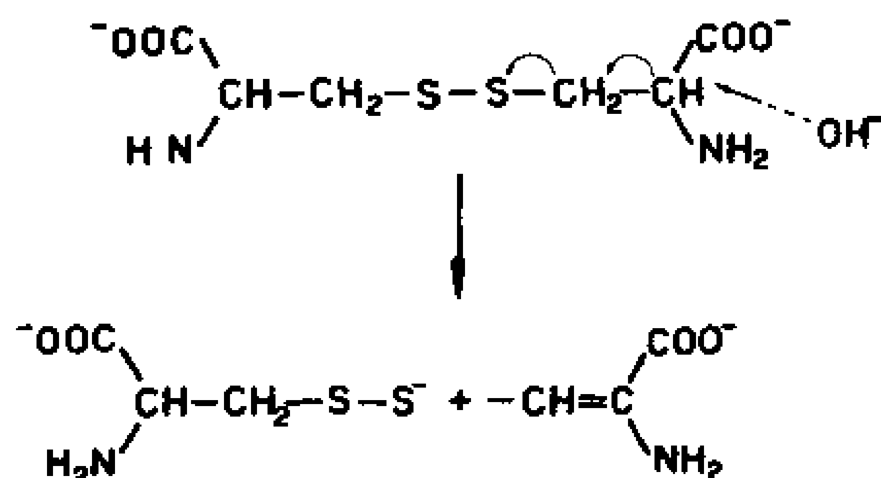


氢键　　　　二硫键

毛发结构的稳定性主要是由二硫键来保证的。二硫键的数目越大，纤维的刚性越强。如果这些肽链的各种键，特别是二硫键被破坏，那么，毛发的机械强度将变低，容易被折断除去。脱毛剂的作用就是破坏肽键各种键，主要是对二硫键和多肽进行破坏。碱类，如氢氧化钠和钙可与肽键或二硫键作用。在OH^-作用下，肽键按下式水解，水解程度与浓度、时间和温度有关。

$$P—CO—NH—P + OH^- \longrightarrow PCOO^- + NH_2P$$

碱与二硫键作用较复杂，提出了不同的反应机理，Stapleton[22]等提出如下机理：



各种还原剂能还原或劈裂二硫键，如硫化物、硫醇和巯基乙酸盐等。

(三) 硫化物脱毛剂

硫化物脱毛剂是使用最早的脱毛剂。这类脱毛剂主要缺点是有令人不快的气味，硫化物易氧化，生成黄色的多硫化物，使活性丧失，增加气味，且硫化物易产生硫化氢，有毒性。但由于硫化物脱毛剂较有效，成本也较低，历史上沿用至今。近年来，开始被巯基乙酸盐所取代。

硫化物中最常用的包括钠、钾、钙、锶、钡的硫化物和硫氢化物。碱金属的硫化物碱性强，易水解，现今很少应用。碱土金属硫化物，也会水解生成氢氧化物。氢氧化钙微溶于水．氢氧化钡易溶于水。硫化钙的碱性最低，硫化锶居中，硫化钡碱性最强。硫化钡脱毛比硫化钙有效。由于硫化钡的毒性，一些国家(如英国)已禁止使用。目前，最常用的硫化物是硫化锶。硫化锶是较温和的脱毛剂，但使用浓度较高才可获得较好的效果。如果配方合适，也很有效，涂抹后3～5min内生效。

配方3－11－22　　液体脱毛剂(质量分数/%)

硫化钠	8.0	十二烷基硫酸酯钠盐	1.0
蔗糖	5.0	丙二醇	1.0
淀粉	3.0	去离子水	82.0

配方3－11－23　　浆状脱毛剂(质量分数/%)

	1[20]	2[23]	3[23]	4[21]	5[22]	6
硫化钠	4	—	—	—	—	24.0
硫化锶	—	30.0	35.0	20.0	28.0	—
滑石粉	—	—	—	20.0	—	—
沉淀碳酸钙	—	—	—	—	—	38.0
氢氧化钙	4	—	—	—	—	6.0
氧化锌	—	8.0	—	—	7.5	—
二氧化钛	—	—	4.0	—	—	—
高岭土	32	—	—	—	—	—
甲基纤维素	—	2.5	—	3.0	2.3	2.0
甘油	1	8.0	5.0	15.0	7.5	5.0
薄荷醇	—	1.0	2.5	—	9.4	—
十二烷基硫酸酯钠盐	—	—	—		4.7	—
香精	适量	—	1.0		适量	
去离子水	59	50.5	52.5	42.0	40.6	25.0

配方3-11-24　　膏状脱毛剂[22](质量分数/%)

硫化锶	12.0	鲸油(Sperm oil)	5.0
月桂醇醚-4(Brij30)	0.5	薄荷醇	0.5
硬脂醇	12.5	去离子水	68.0
月桂醇硫酸酯钠盐	1.5		

配方3-11-25　　粒状脱毛剂[22](质量分数/%)

硫化锶	31.0	薄荷醇	0.25
二氧化钛	18.0	香精	0.25
玉米淀粉	50.5		

(四) 巯基乙酸类脱毛剂

巯基乙酸类脱毛剂是现今主要的脱毛剂，它逐步取代硫化物脱毛剂。这类脱毛剂使用的脱毛活性物为巯基乙酸及其盐、巯基丙酸及其盐、巯基乳酸及其盐。从性能和价格考虑，主要采用巯基乙酸及其盐类为脱毛活性物。

1. 巯基乙酸及其盐类的性质

市售的巯基乙酸是体积质量为70%～72%水溶液。无水巯基乙酸熔点为16.5℃，沸点为123℃/29mmHg，相对密度为1.3253/20℃。市售巯基乙酸钙$Ca(S-CH_2COO)\cdot 3H_2O$为棱型结晶，含量不低于质量分数为92%，含质量分数为1%二巯基酸，含铁量约为2mg/kg，25℃的溶解度为7g/100ml。

巯基乙酸及其盐在使用浓度范围是无毒的和稳定的。一般用量范围质量分数为2.5%～4%；质量分数低于2%时，作用太慢，质量分数高于4%时功效提高不显著。在该浓度范围内，它取决于溶液的pH值，一般在5～15min内可脱毛(表3-11-4和表3-11-5)。pH值低于10.0，作用太慢，需要的时间太长，不实用。一般喜欢选取pH12.5附近，其效率较高。pH值大于12.5，对皮肤刺激性增大。

表 3-11-4　　pH值对巯基乙酸脱毛速度的影响(0.5mol/L)[22]

pH值	除去毛发时间/min	引起皮肤刺激情况
9.5	24	30min内无刺激作用
10.0	19	30min内无刺激作用
10.5	15	30min内无刺激作用
11.0	12	30min内无刺激作用
11.5	9	30min内无刺激作用
12.0	7	30min内无刺激作用
12.5	5	30min稍有刺激作用
13.0	3	15min有严重刺激作用

表 3-11-5　在过量$Ca(OH)_2$存在时巯基乙酸浓度对脱毛速度的影响[22]

巯基乙酸的浓度(mol)	脱毛时间/min		30min时皮肤刺激作用
	完全脱毛	部分脱毛	
0.20	15	10	无
0.50	9	6	无
0.80	9	6	无
1.50	10	8	无
2.00	10	8	无

不同盐类的脱毛效率也有差异(表3－11－6)。从效率、安全性和成本上综合考虑，多数情况下选用的是巯基乙酸钙。

表 3-11-6　不同巯基乙酸盐和β－巯基丙酸盐脱毛所需时间

(0.4mol/L，pH值12.5)

盐类	巯基乙酸盐所需时间/min	巯基丙酸盐所需的时间/min
钙盐	7.0	10.0
钡盐	12.0	7.0
锶盐	5.0	7.0
钠盐	4.0(+)①	5.5(+)
钾盐	3.5(+)	4.0(2+)
锂盐	3.5	5.0

注：① ＋表示对皮肤的刺激性

2. 脱毛剂的配方组成

一些专利文献曾评述了要制取有较好脱毛作用的巯基乙酸类脱毛剂的一般建议：

① 制剂的pH值范围9.0～12.5，一般常为10.5～12.5。

② 巯基化合物的质量分数为2.5%～4.0%，某些情况可高达6%～7%。

③ 所用碱类的电离常数应大于2×10^{-5}。

④ 为了防止对皮肤的危害作用，溶液中碱类制剂的含量不要大于巯基化合物化学计量的2倍。

⑤ 浆状是最合适的剂型。

⑥ 一些天然或合成的水溶性聚合物可增加制品的稳定性。

⑦ 一般使用O/W型乳化体系，其润湿和溶胀作用较W/O型乳化体系强，脱毛功效较高。

一般，基质组成以惰性基质为主，还含有防止活性制剂可能对敏感的面部皮肤的刺激作用，并使皮肤润滑，这类物质的组成包括甾醇(如羊毛脂不皂化组分)、惰性有机填充剂(如凡士林、白蜡、微晶蜡、脂肪醇、蜂蜡等)、聚氧乙烯型非离子W/O乳化剂。

一些溶胀剂(Swelling agents)的应用有助于加快巯基化合物脱毛剂脱毛作用的速度，从而，减少对皮肤的刺激作用。这类溶胀剂包括三聚氰胺、二氰基二酰胺或两者的混合物(w=0.5%～2%)、硫脲、硫氰酸钾、硫氰酸胍和PVP共聚物。

有时，一些惰性的填充剂也加入制品中使浆状制品易于在皮肤上铺展移动。这类物质包括沉淀碳酸钙(白垩)、氧化镁、碳酸镁、高岭土和膨润土等。

硫化物基的脱毛剂加香较困难，在贮存过程中，往往由于水解产生硫化氢，又会产生臭气，而使加香落空。巯基化合物基的脱毛剂加香较为容易一些，它主要是选用碱性－还原条件下稳定的香精。有报道使用某些香精，如樟脑、桉叶油、双酚氧化物可掩盖硫化物的气味，也有建议使用芷香酮、里那醇乙酸酯等。

此外，在将脱毛剂从皮肤表而上清洗掉时，也会产生硫化氢的气味，建议使用稀硼酸、稀乙酸和乳酸、稀硫酸锌或乙酸锌、稀过氧化氢来清洗。

3. 配方实例

配方3－11－26　　膏状脱毛剂[21](质量分数/%)

辛基十二醇	6.5	硅酸钠	3.43
巯基乙酸钙	5.4	香精	适量
氢氧化钙	7.0	去离子水	加至100.00
十二烷基硫酸酯钠盐	0.02		

配方3－11－27　　脱毛膏(质量分数/%)

巯基乙酸钙	3.0	白矿油	8.0
司盘－60	4.0	氢氧化钠	2.0
十六醇醚－2	4.0	氢氧化钾	1.0
凡士林	15.0	香精	适量
十二醇	10.0	去离子水	53.0

配方3－11－28　　脱毛乳液[23](质量分数/%)

	1	2
巯基乙酸钙	5.4	5.4
氢氧化钙	6.8	6.6
氢氧化锶($8H_2O$)	3.4	3.7
十六醇	4.3	6.0
碳酸钙	22.4	—
十六醇醚－23	1.2	1.0
香精	0.3	0.2
去离子水	加至100.0	加至100.0

配方3－11－29　　粉状脱毛剂[23](质量分数/%)

巯基乙酸钙	20.0	羟乙基纤维素	1.0
氢氧化钙	23.0	碳酸钙	15.0
氢氧化锶	9.0	碳酸镁	30.0
十二烷基硫酸酯钠盐	1.5	香精	0.5

注：使用时加水调成浆状

配方3-11-30　　半液态脱毛剂[21](质量分数/%)

	1	2		1	2
膏状基质：去离子水	60.0	60.0	巯基乙酸钙	5.4	5.4
十六醇	6.0	6.0	氢氧化钙	6.6	10.4
十六醇醚-23	1.0	1.0	氢氧化锶	3.7	—
活性成分：去离子水	17.3	17.2	香精	适量	

配方3-11-31　　快速脱毛剂[25](质量分数/%)

巯基乙酸钙	8.00	十六醇醚	4.00
硫化钙	3.00	失水山梨醇单硬脂酸酯	3.00
碳酸胍	3.00	丙二醇	4.00
脲素	3.00	羟乙基纤维素	0.20
十六醇	1.80	香精	0.20
蜂蜡	1.80	去离子水	加至100.00

配方3-11-32　　脱毛膏[26](质量分数/%)

巯基乙醇	2.50	油醇醚(HLB=16.5)	4.00
氢氧化钠	1.20	硬脂醇	10.00
氢氧化钙	3.00	去离子水	加至100.00

配方3-11-33　　含芦荟脱毛膏[27](质量分数/%)

组分A	去离子水	76.15	氢氧化钙	7.00
	十二醇硫酸酯钠盐	0.02	硅酸钠	3.43
	十六醇、十六醇醚-20	6.50	香精	0.50
组分B	巯基乙酸钙	5.40	芦荟提取物(VT-002)	1.00

配方3-11-34　　脱毛摩丝[22](质量分数/%)

基体：	硬脂醇醚(42°/52℃)	4.0
	巯基乙酸钙	5.0
	巯基乙酸	5.0
	氢氧化钠(调节pH至12.0~12.5)	适量
	去离子水	加至100.0
基体：推进剂=90：10		

配方3-11-35　　气雾脱毛喷剂[23](质量分数/%)

基体：	辛基十二醇	2.00
	巯基乙酸钙	5.40
	硅酸钠	3.40
	香精	0.50
	氢氧化钠(ρ=40%水溶液，调节pH至12.4)	适量
	去离子水	加至100.00
基体：推进剂=90：10		

4. 化学脱毛剂的安全使用

从化学脱毛剂使用的原料和配方组成来看，要想对皮肤完全无损害是一件不可能的事。对皮肤的刺激作用与活性物的浓度、制品pH值和接触时间有关。每个人对其敏感的程度也有较大的差异。使用时应注意下列几点：

① 对皮肤易过敏的人，使用前需先作斑贴试验(Patch test)。

② 皮肤有损伤或发炎的人，暂不要使用脱毛剂。

③ 涂擦脱毛剂，经一定时间后，即以湿布擦洗，或用肥皂水洗净。再擦上硼酸滑石粉或油质膏霜。

④ 涂擦脱毛剂之皮肤，在24h内，不可擦上强烈的收敛除臭剂。

⑤ 经常使用脱毛剂的人，最好隔2周使用一次。

第四节　足部卫生和护理制品[28]

尽管大部分成人都遇到过不同程度的足部不适或疾病，但对足部卫生和护理往往不够重视。事实上，足部不适或疾病对患者的生理和心理上都造成较大的影响。足部是支撑人体整个重量，最常运动的身体部位。脚部经常穿着短袜或长袜和鞋，它是包裹较严密的身体部位，汗腺和皮脂腺分泌物被积存，其温、湿度的条件有利于微生物的生长。袜子和鞋的材料的透气性不同，有时会加速脚臭的形成。不合适尺寸和脚型的鞋也会造成足部的局部磨损，引发起一些足部疾病和不适。某些公共场合的感染，常引起足部的疾病(如足癣、香港脚)等。上述情况，构成足部卫生和护理与身体其它部位的不同之处。足部较严重的疾病属于皮肤科的治疗问题，但一些足部不适和轻度的疾病是可以通过足部卫生和护理来解决的。这类制品在美国属OTC药物。

一、常见的足部不适和疾病

1. 脚臭

在本篇第五章已讨论了体臭的成因和防治方法。脚臭成因主要是汗腺和皮脂腺的分泌物的积存，成为微生物生长介质，在这些微生物，如表皮葡萄球菌和絮状发癣菌的作用下分解，形成腐败的恶臭。防止脚臭的方法是注意脚部的卫生，常更换袜子，洗脚，止汗和杀菌。

2. 常见的足部疾病

(1) 鸡眼

鸡眼(Clavus或Corns)是局限性的表皮角质增生过度而形成的圆锥形角化性损害。发生此症是因局部受机械性摩擦、压迫或由于局部畸形、骨刺等所致。

鸡眼临床表现为局部表皮呈清晰的淡黄色或深黄色、圆形或椭圆形的角化过度，其大小为绿豆至蚕豆大，平于皮面或略高于皮面。若削去外层则可见到致密的核心向下楔人真皮，似倒置的圆锥。由于角化的尖端直接压迫到真皮乳头层丰富的末梢神经，当局部受外力压迫时可引起明显的疼痛，甚至呈割切似痛。常发生于趾背、跖侧。

鸡眼的治疗常用有剥离作用的油膏(含水杨酸类皮肤剥离活性物)、冷冻、激光和手术

切除。预防方法是纠正足畸形，穿合适的鞋。

(2) 胼胝

胼胝(Callus)是由于手足部位长期受压迫和摩擦而引起的局限性扁平角质增生，俗称"茧子"。一般无明显的不适，不影响身体健康。发病原因与机械性摩擦和压迫有关，也与个体素质，足形及某些职业有关。老年人患者居多，可能与身体重心改变有关。治疗和预防方法与鸡眼相近。

(3) 跖疣

跖疣(Verrucae)是发生于足跖的寻常疣，损害多发生于足底前部受压部位，初起呈针头大角质性丘疹，渐增大，表面角化，粗糙不平，周围绕以高起的角层环，若用小刀削去表面的角质层则可见乳白色角质软蕊，触痛明显，数目不定，单发或多发。角质层变厚，有广泛角化不全、空泡化细胞以及明显的炎症浸润。

跖疣尚无满意的治疗方法。可采取腐蚀性药物局部治疗，冷冻，电疗，激光和其它药物治疗。

(4) 水泡囊肿

水泡囊肿(Bunions)主要由于肌肉结构较弱，局部易受损伤，或穿鞋不合适，局部足部畸变引起肿胀，形成水泡。

3. 常见的足部皮肤感染

(1) 足癣

足癣(Tinea pedis)是指(趾)间及掌、跖面皮肤的浅部真菌感染。临床研究表明，调查348男人，患足癣占40.8%，其中50%是由于趾间发癣菌(Trichophyton interdigitale)感染，26%是红色发癣菌(Trichophyton rubrum)感染，0.7%是絮状表皮癣菌感染，4.1%是非皮癣菌感染，11.7%是混合感染，7.5%为未知病菌感染。一般，多为间接感染，如用公共浴盆及拖鞋、公共浴室地板等。

足癣的临床表现有水疱型、鳞屑角化型和浸渍型。治疗方法很多，主要是局部治疗和全身治疗。平时注意卫生、不穿公共拖鞋、不用公共浴盆、浴巾等。脚汗多者注意鞋袜勤洗晒，保持干燥。

(2) 香港脚

香港脚(Athete's foot)又称运动员脚病，它是一种真菌引起的足部感染，也可看作是一种类型的足癣。香港脚主要由须发癣菌引起(Trichopyton mentagrophytes)。香港脚不算十分流行，常见于运动员和学生。英国人患香港脚约占人口4%。

香港脚最常见的临床症状是浸渍和脱皮，在温湿条件下，发生小泡疹，主要发生在双趾交叉处。香港脚主要感染的来源是公共浴室地板，公用浴垫和浴巾及拖鞋的传染，其治疗方法与足癣相似。

二、足部卫生和护理制品

(一) 足部浴剂

足部浴剂(Feet bath)的作用主要是刺激足部血液循环，减少腐败的汗分泌，暂时减少细菌感染，有消毒和清洁的作用，使人感到放松、舒缓疲劳感觉。如果含有碱性的盐类，

还可使角质层软化，鸡眼和胼胝等软化。

专用足部浴剂主要由一些碱性盐类组成，通常含有可释放氧的物质如过硼酸钠，并添加硼酸锰和酶类作催化剂，加速氧的放出。此外，还有海盐足部浴剂，泡沫浴剂和草药浴剂。

配方3-11-36　　海盐足部浴剂

碘化钾	1(份)	硫酸镁	250
溴化钾	2	硫酸钠	500
氯化镁	250	氯化钠	1500
氯化钙	125	着色剂、香精	适量

配方3-11-37　　碱性生氧足部清新浴剂(质量分数/%)

	1	2		1	2
碳酸氢三钠(Na_2CO_3·$NaHCO_3$·$2H_2O$)	94.4	94.0	桉叶油素	--	0.2
			松针油		0.2
月桂醇硫酸酯钠盐	0.2	0.5	过硼酸钠	5.0	—
水杨酸甲酯	0.2		过碳酸钠	--	5.0
薄荷醇	0.2	0.1	着色剂	适	量

注：剂量：浴剂20g/2.5L水(40℃)

配方3-11-38　　矿物型足部浴剂(质量分数/%)

	1	2		1	2
水杨酸甲酯	0.1	—	十二烷基二苯基氧磺酸(Dowfax 2A)	—	0.2
薄荷醇		0.1			
松针油	-	0.1	海盐结晶(Epson盐)	99.7	99.4
二氯异氰脲酸钠	0.1	0.1	香精	0.1	0.1

注：剂量：浴剂20g/2.5L水(40℃)

配方3-11-39　　产生氧和二氧化碳泡沫的足部浴剂(质量分数/%)

十二烷基磺基乙酸酯钠盐(Lanthanol LAL)	26.0	六偏磷酸钠	4.0
		过硼酸钠	5.9
酒石酸(粉末)	26.0	香精	1.5
水杨酸	1.0	硅酸钙(Calflo E)	1.5
碳酸氢钠(粉末)	25.0	着色剂(FD&C Blue No.1)	0.1
磷酸氢二钠(粉末)	9.0		

配方3-11-40　　除臭足部浴剂(质量分数/%)

十二烷基硫酸酯钠盐(25%)	55	去离子水	7
椰子油基酰胺DEA	6	烷基酚醚，2-乙己酸聚乙二醇酯	1
水杨酸溶液(20%)*	25	香精	4
抗霉菌剂(Foromycen F10)	2		

* 溶液组成质量分数为：硼砂8%、水杨酸20%、去离子水72%

配方3-11-41　　草药足部浴剂(质量分数/%)

组分A	十二烷基硫酸酯钠盐	10.0		高山草药提取物(Extrapon Alpine Herbs Special)	2.0
	去离子水	52.8		水杨酸溶液(20%)	20.0
	防荨麻疹用提取物(Extrapone Urtica Special)	1.0		抗霉菌剂(Foromycen F10)	0.3
	金缕梅精馏物(Extrapone Witch Special)	5.0	组分B	烷基酚醚,2-乙己酸聚乙二醇酯	2.0
				十一烯酰胺DEA(Fungicid DA)	5.0
	春黄菊提取物(Extrapon Chamomile Special)	0.5	组分C	薄荷醇(结晶)	0.4
				香精	1.0

(二) 脚用粉剂

脚用粉剂的作用是保持脚的干燥，它含有抗菌和抗霉菌剂。当出汗时药剂溶解，在鞋内有助于防止感染。

配方3-11-42　　脚用粉剂(质量分数/%)

百里酚	1	氧化锌	20
硼酸	10	滑石粉	69

配方3-11-43　　防霉菌脚用粉剂(质量分数/%)

十一烯酸锌	10.00	淀粉	50.00
十一烯酸	2.08	轻质高岭土	37.45
松油	0.47		

配方3-11-44　　止汗脚用粉剂(质量分数/%)

滑石粉	82.65	对氯间二甲酚	0.15
燕麦淀粉(Oat-Pro)	3.00	氧化锌	2.00
氯化羟铝	10.00	香精	0.20
水合二氧化硅(Syloid 72)	2.00		

配方3-11-45　　气雾型脚用喷粉(质量分数/%)

滑石粉	92.0	司盘-85	2.0
硬脂酸锌	1.0	肉豆蔻酸异丙酯	1.0
二氯苯氧氯酚(Irgasan DP.300)	0.2	香精	1.0
烷基二甲基苄基氯化铵(Santocel 54)	2.8	粉剂基：推进剂=15：85	

配方3-11-46　　妇女脚用喷粉(质量分数/%)

薄荷醇	0.10	对氯间二甲酚	0.20
微细滑石粉	8.35	香精	0.35
乙酰化羊毛醇(Acetol)	1.00	推进剂	90.00

(三) 脚用喷剂

脚用喷剂主要赋予脚部凉快感和清新舒适感觉。一般含有杀菌剂或止汗剂、吸收剂等，可制成气雾剂型喷剂，也可是手用泵型喷剂。

配方3-11-47　　气雾型除臭剂(质量分数/%)

硬脂基二甲基苄基氯化铵	0.125	无水乙醇	27.25
薄荷醇	0.125	香精	适量
2-乙基-1,3-己二醇	2.25	推进剂	70.00
PEG-100羊毛脂	0.25		

配方3-11-48　　脚用除臭喷剂(手按泵)(质量分数/%)

乙醇(96%)	28.00	樟脑	0.50
EDTA-Na_4	0.03	薄荷醇	0.50
季铵盐(Hyamine 10X)	0.25	香料	适量
PEG-50羊毛脂	2.00	去离子水	68.62
二甲基硅氧烷(DC-556)	0.10		

(四) 脚用膏霜和乳液

脚用膏霜和乳液主要是用作脚部按摩用的制品。中医疗法认为，按摩可舒缓紧张，甚至治疗某些疾病。脚用膏霜和乳液主要含有用于脚部按摩的基质外，可能还含有抗菌剂、止汗剂、温和的溶蛋白剂、血管扩张剂，清凉剂和润肤剂。

配方3-11-49　　脚部按摩霜(质量分数/%)

硬脂酸单甘酯(自乳化型)	15.0	甘油	2.5
羊毛脂	1.0	杀菌剂	0.25~0.50
山梨(糖)醇(70%)	2.5	去离子水	加至100.0

配方3-11-50　　脚用膏霜(质量分数/%)

硬脂酸单甘酯(自乳化)	12.0	樟脑	1.0
白矿油	2.0	水杨酸甲酯	1.0
甘油	5.0	防腐剂	0.1
鲸蜡取代物	5.0	去离子水	73.9

配方3-11-51　　脚用膏霜(质量分数/%)

组分A	对氯间二甲酚	1.00		白矿油	3.00
	硬脂酸单甘酯	16.00	组分B	氯化羟铝尿囊素	0.25
	十六醇	1.00		丙二醇	5.00
	羊毛油、白矿油	3.00		去离子水	69.95
	羊毛醇醚-10乙酸酯	0.50	组分C	香精	0.30

配方3-11-52　　脚用止汗膏(质量分数/%)

组分A	硬脂酸	2.00		尿囊素	0.20
	硬脂醇醚(Genapol S200)	8.00		氯化羟铝	20.00
	十六醇	10.00	组分C	水杨酸	5.00
	十六-十八醇辛酸酯	2.00		防霉剂(十一烯酰胺DEA)	0.20
	胆甾醇	0.30	组分D	香精	0.20
组分B	山梨(糖)醇(70%)	5.00		二氯苯氧氯酚	0.20
	水、防腐剂	45.90		聚乙二醇-400	1.00

配方3-11-53　　O/W型脚部按摩乳液(质量分数/%)

组分A	聚氧乙烯烷基酚醚、2-乙基己酸聚乙二醇酯	25.0		丙二醇	5.0
	丙二醇壬二酸双酯	3.0		防腐剂	0.3
	聚氧乙烯月桂醇醚磷酸三酯	0.5		硼砂	0.1
组分B	去离子水	65.9	组分C	香精	0.2

(五) 鸡眼和胼胝制品

治疗鸡眼制品一般为水杨酸软膏或水杨酸火棉胶，也可添加小量大麻(Canabis)提取物。有些制品还含有乳酸、三氯乙酸和冰醋酸。

配方3-11-54　　鸡眼用水杨酸火棉胶(质量分数/%)

	1	2
水杨酸	10	10
乳酸	10	—
大麻提取物	—	10
软性火棉胶	80	80

注：如需增塑，可加入质量分数为5%蓖麻油

配方3-11-55　　除鸡眼凝胶(质量分数/%)

水杨酸	12	聚醚(Pluronic F127)	47
苯甲酸	6	香精、着色剂	35

配方3-11-56　　胼胝软化剂(质量分数/%)

磷酸三钠	8	去离子水	80
三乙醇胺	12	香精(在碱中稳定)	适量

配方3-11-57　　胼胝软化剂(质量分数/%)

氢氧化钾	0.5	去离子水	84.5
甘油	15.0		

注：小心使用，用后冲洗掉，不留在皮肤上

配方3-11-58　　胼胝软化乳液(质量分数/%)

硬脂酸	1.0	三乙醇胺	0.6
蜂蜡	4.0	山梨(糖)醇(70%)	5.0
十六醇	0.5	硅酸铝镁(Veegum)	0.5
白蜡	12.0	去离子水	76.4

(六) 冻疮制品

冻疮是由于外界气候变化手和脚局部血液循环和供血不足引起的，其临床表现为局部红肿，当在被窝内或火炉前温热时，有刺痛感，有时还会冻裂。冻疮可通过口服烟酸或烟酸肌醇酯进行治疗，局部治疗用冻疮制品(Chilblain preparations)主要是活血和加速愈合的作用。如果产生水疱和溃烂，需进行消炎处理。尿素和尿囊素有助于伤口愈合。

配方3-11-59　　冻疮油膏(质量分数/%)

酚	1.0	软凡士林	25.0
樟脑	6.0	硬凡士林	7.5
秘鲁香脂(Balsam of Peru)	2.0	无水羊毛脂	58.5

(七) 香港脚制品

香港脚的起因是由须发癣菌或腹股沟表皮癣菌引起的。可用于治疗香港脚的抗霉菌的抗菌剂包括: 2-溴-2-硝基丙二醇、双氯酚、十一烯酰胺DEA(Fungicid DA, Dragoco)、1,6-双($N-p-$氯酚胍基)-己烷(Hibitane, ICI)、二氯苯氧氯酚(Irgasan DP300, Ciba-Geigy)、单十一烯基酰胺硫代琥珀酸酯(Loramines DU.185, Rewo)、2,4-二氯苄醇(Myacide SP, Boots)、$m-N-$二甲基硫代苯氨基甲酸$-o-2-$萘酯(Tolnaftat, BP)和克菌丹(Vancide 89RE, Vanderbilt)等。严重的香港脚应在皮肤科医生指导下进行治疗。

配方3-11-60　　香港脚油膏(质量分数/%)

丙酸钠	16.4	聚氧乙烯(Carbowax 4000)	35.0
丙酸	3.6	硬脂酸锌	5.0
丙二醇	5.0	去离子水	25.0
正丙醇	10.0		

配方3-11-61　　香港脚油膏(质量分数/%)

十一烯酸	10.0	聚氧乙烯(Carbowax 1500)	10.0
三乙醇胺	6.0	聚氧乙烯(Carbowax 4000)	40.0
丙二醇	14.0	去离子水	20.0

配方3-11-62　　香港脚粉(质量分数/%)

丙酸钙	15.00	丙酸	0.25
丙酸锌	5.00	滑石粉	74.75
辛酸锌	5.00		

配方3-11-63　　香港脚凝胶(质量分数/%)

十一烯酸	5.0	乙醇	72.0
聚丙烯酸树脂(Carbopol 940)	1.0	去离子水	21.0
二异丙醇胺	1.0		

第五节　驱虫(蚊)制品[29,30]

驱虫(蚊)制品是使人体表面的皮肤产生一种令虫(蚊)讨厌的气味,使虫(蚊)接近人体时就回避,不叮咬人,从而达到防止虫(蚊)的目的。驱虫制品应属个人卫生制品,但由于常为化妆品公司生产,有时还结合其他化妆品的功能(如防晒制品),制成多功能产品。它主要用于皮肤,所以,被列入护肤品中讨论。

最早流行的驱虫剂是第二次世界大战期间，在野外的军营里需要防止虫(蚊)叮咬和传染疾病，要求使用驱虫剂。它既能有效地驱除蚊虫，又不会刺激皮肤，可安全使用。当时对近万种化合物进行筛选，首先，对其中的近4千种化合物的驱虫特性、一次刺激性和皮肤毒性进行试验后，减少到42种，后来，又筛选出18种进行详细的筛选。美国药典(USP XV)列出622种驱虫混合物，其中含量(质量分数)邻苯二甲酸甲酯60%、丁氧基吡喃酮20%和乙氧基己二酮20%。这种混合物对皮肤刺激性较小，对粘膜有刺激作用，不能与眼睛接触。后来，在第二次世界大战期间，发展了更好的驱虫活性物——二乙基甲苯酰胺，至今，它仍为较好的驱虫活性物。

一、各种驱虫(蚊)活性物

(一) 丁氧基吡喃酮(Butoxypyranoxyl)

化学名为丁基－3,4－二氢－2,2－二甲基－4－氧－$2H$－吡喃－6－羧酸酯，俗名避蚊酮(Indalone)。

丁氧基吡喃酮是黄色至浅红棕色的液体，带有特征的芳香气味。不溶于水和甘油，但可与乙醇、丙二醇、其它二醇类、轻质矿物油和植物油混溶。

丁氧基吡喃酮是一种有效的驱虫剂，它含有质量分数为20%～45%丁氧基吡喃酮的驱虫剂乳液，可防止蚊虫，长达4～6h，或更长时间。常与邻苯二甲酸二甲酯和乙基丁二酮配伍使用。

丁氧基吡喃酮也具有适度的防晒性质。据称，0.1mm膜可完全吸收350nm以下的紫外线。然而，若配入小量活性更大的紫外线吸收剂，可达到更有效的防晒作用。

丁氧基吡喃酮在水中含量质量分数超过10%，贮存时会水解，因而，在配方时水的含量应较低。

(二) 二乙基甲苯酰胺(Diethyltoluamide)

化学名为N,N－二乙基－m－甲苯酰胺，俗名避蚊胺(Detamid，简写DET或DEET)。

二乙基甲苯酰胺是略带愉快气味的无色液体，几乎不溶于水和甘油，但与乙醇和异丙醇可混溶。市售的DEET最低含有质量分数为95%的间位异构体。

DEET有三种异构体，其中间位异构体比对位和邻位异构体的效率高10%。DEET对黑蝇、恙螨、蚊子、扁虱和跳蚤均有效。实验室研究表明，DEET在18～20h内是有效的驱蚊剂，而邻苯二甲酸二甲酯($w=40\%$)有效时间为4～4.5h。DEET在皮肤表面上的量达$50\mu g \sim 77\mu g/cm^2$，对伊蚊(Aedes aegypti)很有效。

DEET的耐久性高，耐擦洗，耐汗，且不油腻。

也曾有报道，N－乙氧基－2－甲基－m－甲苯酰胺对伊蚊有大的毒性，并能驱除稳定的蝇类。此外，两种新的甲苯酰胺类化合物：N－(m－甲苯基)－2－甲基哌啶和N－(m－甲苯基)－4－甲基哌啶对稳定的绳类很有效。

(三) 邻苯二甲酸二甲酯(Dimethyl phthalate)

邻苯二甲酸二甲酯(简称DMP)是无色、几乎无气味的液体，沸点282～285℃，稍溶于水(1/250)，并和大多数有机液体混溶。

DMP是黑蝇、蚊子、小虫、螨虫、扁虱和苍蝇等的驱虫剂。在膏霜和乳液制品中的用量

质量分数达40%，低于40%则无效。如果不是因大量出汗而清洗，它可保持3～5h防蚊咬的作用，在衣服上可保持一周。它的挥发性较低，不易洗去。

DMP无毒，但对皮肤敏感的人，有局部暂时性的刺痛。据报道，DMP对伊蚊最低有效剂量约为1.15mg～3.5mg/cm² 皮肤。DMP主要的缺点是它的溶剂作用，它对某些塑料有溶剂作用，不可与尼龙外衣接触。产品包装选择材料时也应特别注意。

(四) 驱蚊灵(Dimelone，或Dimethyl Cabate)

化学名为二甲基－双环－(2,2,1)－己基－2,3－二羧酸酯。驱蚊灵是白色至草黄色结晶固体，凝固点35℃。溶于水(w=1.5%)、矿油(w=5%～6%)和易溶于酯类和植物油。

驱蚊灵是有效的驱虫剂，常与其他驱虫剂配伍使用。近年来使用较少。

(五) 乙基己二醇(Ethylhexanediol)

化学名为2－乙基己基－1,3－二醇。乙基己二醇是透明、无色和几乎无气味的(略有金缕梅气味)油状液体，沸点244℃，略溶于水(1/50)，可与乙醇、异丙醇、丙二醇和很多其他溶剂混溶。乙基己二醇的贮存稳定性很好，对塑料有溶剂作用，但对合成纤维作用较弱。

研究结果表明，乙基己二醇是较好的驱蚊剂，对苍蝇、小昆虫、恙螨和跳蚤也有效。与邻苯二甲酸二甲酯比较，它的驱蚊作用是较有效的、对其他昆虫效果更明显。在皮肤上它可保持功效约8h，在衣服上为8天。当与DMP和丁氧基吡喃酮配伍使用时特别有效。

对伊蚊的防护有效性研究表明，最低有效剂量约为80～280μg/cm²皮肤，它与DEET之间无协同作用。乙基己二醇曾在军队中大量使用，证实是安全的，但还缺少刺激性的资料。

(六) MGK驱虫剂

MGK驱虫剂是Mclaughlin Gormley King公司使用专利产品配制的驱虫剂组分，这系列组分定名为MGK驱虫剂系列，给予一系列序号。MGK驱虫系列主要的优点如下：

① MGK配方最适用于驱除蝇类，如马蝇、鹿蝇和黑蝇等。在海滨和高尔夫球场这些蝇类的问题比蚊子更常遇到。

② 具有优良驱蚊作用。

③ 可防止扁虱、跳蚤和螨虫。

④ 对合成纤维无严重损害，但会使尼龙略变黑。

⑤ 增塑作用不如二乙基甲苯酰胺和邻苯二甲酸二甲酯强。

MGK系列配方的组成主要由下列化合物复配而成：二乙基甲苯酰胺、MGK－264(一种杀虫剂的增效剂，即N－辛基双环更烯二酰(亚)胺)、MGK驱虫剂－11(一种驱蝇剂，即2,3：4,5－双－(2－丁烯基)－四氢－2－糖醛)和MGK驱虫剂－326(一种驱蝇剂，即二正丁基异辛可部酸酯)等组成(表3－11－7)。

表 3-11-7　　MGK系列驱虫剂配方组成(质量分数/%)

MGK序号No.	1995	2007	2020	5134	6339	5582
二乙基甲苯酰胺	86	76.92	80	70	67	--
MGK－264	8	15.38	12	20	11	66.6
MGK驱虫剂－11	3	3.85	4	5	22	16.7
MGK驱虫剂－326	3	3.85	4	5	—	16.7
典型用量(质量分数/%)	25	32.5	25	10%～15	9%～15	3%～6

No.1995对蚊子有效，对其他飞虫稍差;No.2007对所有苍蝇和蚊更有效;No.2020有很好的驱蚊作用的通用组分;No.5134通用驱蚊、蝇类和昆虫的组分;No.6339对家蚊、黑蝇和沙滩蝇特别有效;No.5582与二乙基苯甲醛和其他驱虫剂复配使用作为通用驱蝇剂。

MGK驱虫剂326由于可能发生转移酯化作用，不能在乙醇基的制品中使用;在异丙醇中使用，结果也很满意;在水基体系，特别是碱性介质中有时会显示出其不稳定性。

(七) 其他化学驱虫剂

1. 苯甲酸苄酯

苯甲酸苄酯是最好的恙螨驱虫剂，也是较好的蝇类和扁虱的驱虫剂之一。然而，由于可能引起易过敏皮肤发疹，故一般不应用于皮肤上。通常用于衣服上很有效，洗后仍保持驱虫作用。

2. 邻苯二甲酸二丁酯

邻苯二甲酸二丁酯驱虫作用不如邻苯二甲酸二甲酯有效，但一般用于浸透在衣服上，由于挥发性低，洗涤时不易除去，所以耐久性较好。

3. 丁基乙基丙二醇

丁基乙基丙二醇用于处理衣服，不应用于皮肤上。市售商品M－1960是由质量分数为30％丁基乙基丙二醇、质量分数为30％丁基乙酰胺、质量分数为30％苯甲酸苄酯和质量分数为10％乳化剂组成。它曾被美国军队用来浸泡衣服，对驱除黑蝇、家蚊和其他昆虫有效。

4. 丁氧基聚丙烯乙二醇

丁氧基聚丙烯乙二醇对家蝇十分有效，主要用于家畜驱蚊，但不用于奶牛和食用家畜。

5. 琥珀酸二正丁酯

琥珀酸二正丁酯对家蝇很有效，主要用于家畜驱蝇，绝不准用于奶牛和食用家畜。一些油脂类，如油酸、蓖麻油酸、油酸丙酯和油酸苄酯对其驱虫有协同作用。

6. 十一烯酸

它是一种有效的驱虫剂，主要缺点是气味较难掩盖。

除上述化学驱虫剂外，还有一些专利和新发展的驱虫剂。E.Merk公司市售Repellent 790，可能是以癸酸二乙醇酰胺为主要成分的驱虫剂，它的广谱性、持久性好，皮肤忍受性也好，对家蚊的功效与二乙基甲苯酰胺相同，但对家蝇则功效强3倍。苯基苯酚和4－氯－2苯基苯酚及其混合物对家蝇很有效。除虫菊、四硅金刚烷、N－双取代β－丙氨酸衍生物也用作驱虫剂。

(八) 一些有驱虫作用的植物提取物

一些植物提取物有一定的驱虫作用，但与标准驱虫剂相比，其功效相对较差，然而，由于它们属于天然提取物，仍常被一些公司选用。这类提取物使用时，除功效较低外，还需纠正一些错误的宣传，如天然产物是无毒的，还应注意到这类制剂的安全性和皮肤刺激作用。这类提取物包括香茅油、丁香油、桉叶油、薰衣草油、冬青油、香柠檬、白桦焦油、橙皮油、西尔威斯特松针油;雪松、蜜蜂花、胡椒、多香果、薄荷类植物、月桂叶和黄樟等提取物。

二、驱虫制品配方

驱虫制品的配方中，一般活性物含量质量分数在10％以上，才可确保其有效性。一

些配方中各种活性物的配伍问题应特别加以注意。近年来，常把防晒剂与驱虫剂结合，配制成驱虫防晒剂，供沙滩游泳、户外旅行和运动以及野外考察时使用。

驱虫剂配制成各种化妆品剂型，包括乳液、油、膏霜、气雾喷剂、摩丝、泡沫、纸巾和棒状等剂型。

(一) 驱虫液

驱虫液是简单的驱虫剂的醇或水/醇溶液，还可添加一些调理剂改善其油性，使之产生较好的肤感。常需添加小量的加溶剂，这样会影响其耐水洗性能。

配方3-11-64　　驱蚊液(质量分数/%)

邻苯二甲酸二甲酯	33
乙醇(ϕ=96%)	67

配方3-11-65　　透明水/醇驱蚊液(质量分数/%)

吐温-80	15	乙醇	30
驱虫剂(Repellent 790,E.Merk)	10	去离子水	45

(二) 驱虫喷剂

驱虫喷剂包括气雾剂型喷剂和手按泵型喷剂，这种剂型使用方便，现今较为流行，尽管价格略高，但也受消费者欢迎。

配方3-11-66　　气雾剂型驱蚊防晒喷剂(质量分数/%)

	1	2		1	2
驱虫剂(Repellent 790, E.Merck)	20	15.0	油溶性防晒剂(Sunscreen 3573)	—	2.5
辛基十二烷醇	15	15.0	异丙醇	65	67.5
			基质：推进剂=50：50		

配方3-11-67　　气雾剂型驱虫剂(质量分数/%)

	1	2		1	2
MGK驱虫剂5134	15	10~25	一氧化二氮或二氧化碳	4	—
异烷烃溶剂(Isopar E)	30	70~55	异丁烷/丙烷	—	20
异丙醇	51				

配方3-11-68　　手动泵驱虫喷剂(质量分数/%)

	1	2		1	2
MGK驱虫剂5134	15	—	异烷烃溶剂(Isopar E)	15	15.0
MGK驱虫剂2007	—	32.5	异丙醇	70	52.5

(三) 驱蚊油

大多数驱虫剂都是油性的，需要高浓度使用，配制时较为容易。一般，添加一些滑润剂改善其肤感，减少油腻性。主要添加肉豆蔻酸异丙醇、异烷烃溶剂和挥发性硅油。一些油溶性防晒剂也在其中，制成防晒驱虫气雾喷剂。

配方3-11-69　　驱蚊油(质量分数/%)

轻质白矿油	40	肉豆蔻酸异丙酯	20
植物油	30	驱蚊剂(如二乙基甲苯酰胺)	10

配方3-11-70　　驱蚊油(质量分数/%)

聚氧乙烯失水山梨醇六油酸酯	7.5	肉豆蔻酸异丙酯	29.0
驱蚊剂(如二乙基甲苯酰胺)	20.0	香精	1.0
轻质白矿油	42.5		

配方3-11-71　　防晒/驱虫气雾喷剂(油)(质量分数/%)

	1	2		1	2
邻苯二甲酸二甲酯	4	6.0	肉豆蔻酸异丙酯	40	60.0
己烯基乙二醇、二乙基甲苯酰胺、邻苯二甲酸二甲酯(Moskitox)	5	6.0	白矿油(粘性)	10	—
			抗氧化剂	1	—
肉桂酸辛酯(Prosolal 58)	5	4.2	香精	1	0.8
十六－十八醇辛酸酯	24	23.0	基质：推进剂=40：60		
花生油	10	—			

(四) 驱虫膏

由于驱虫剂大多数为亲油性，使用含量质量分数大于10%时，配制时需要选用有效的乳化剂，这可仿效防晒制品的基质配方。

配方3-11-72　　驱虫膏(质量分数/%)

邻苯二甲酸二甲酯	67	硬脂酸锌	23
硬脂酸镁	10		

配方3-11-73　　驱蚊膏(质量分数/%)

乙基己二醇	18.6	乙基纤维素	2.7
丁氧基吡喃酮	18.6	乙酸－丁酸纤维素	2.3
邻苯二甲酸二甲酯	55.8	丙烯乙二醇单硬脂酸酯	2.0

配方3-11-74　　驱蚊膏(质量分数/%)

	1	2		1	2
乙基己二醇	30.0	30	乙烯氧化物聚合物(Carbowax 4000)	—	30
硬脂酸锌	20.0	20			
硬脂酸	4.8	—	去离子水	43.4	20
氢氧化钾(41%水溶液)	1.8	—			

配方3-11-75　　不油腻O/W驱虫乳液(质量分数/%)

组分A	硅酸铝镁(Veegum)	1	司盘－60	4
	去离子水	64	吐温－60	2
组分B	二乙基甲苯酰胺	25	防腐剂	适量
	硬脂酸	4		

配方3-11-76 防晒/驱蚊膏(质量分数/%)

组分A	羊毛醇、白矿油(Amerchol 101)	3.50
	乙酰化羊毛脂	1.00
	MGK驱虫剂5734	12.00
	戊基二甲苯对氨基苯甲酸酯(Escalol 506)	1.20
	烷基化2-羟酚基苯并三唑(Tinuvin P)	0.05
	硬脂酸单甘酯、聚氧乙烯硬脂酸酯、硬脂酸甘油酯、PEG-100硬脂酸酯	5.00
	十六醇	1.50
组分B	聚丙烯酸树脂(Carbopol 940)	0.21
	去离子水	75.34
组分C	三乙醇胺	0.20
	香精、防腐剂	适量

配方3-11-77 防晒/驱蚊乳液(质量分数/%)

组分A	羊毛醇、白矿油	5.00		二乙基甲苯酰胺	10.00
	硬脂酸单甘酯	5.00		戊基二甲基对氨基苯甲酸酯(Escalol 506)	1.20
	轻质白矿油	18.00	组分B	去离子水	48.95
	PEG-23月桂醇醚	5.00		聚丙烯酸树脂(Carbopol 934)	0.25
	双羟基苯甲酸甲酯	0.20		吐温-20	2.00
	对羟基苯甲酸丙酯	0.10	组分C	三乙醇胺	1.20
	十六醇	0.10			
	硬脂酸	3.00			

(五) 驱虫凝胶

配方3-11-78 驱蚊凝胶(质量分数/%)

MGK驱虫剂5734	10~15	聚丙烯酸树脂	2
异丙醇	50	PEG-15椰子油基脂肪胺	2
去离子水	31~36		

配方3-11-79 驱蚊凝胶(质量分数/%)

MGK驱虫剂3734	10.00	二异丙醇胺(10%水溶液)	8.00
乙醇(96%)	50.00	PEG-10乙酰化羊毛醇	3.00
聚丙烯酸树脂(Carbopol 940)	0.75	香精、防腐剂	适量
去离子水	28.25		

(六) 棒状驱虫剂

棒状驱虫剂由于它较难将足量的驱虫活性物转移至皮肤上，所以，其功效较差，但使用和携带方便，故现今仍有该种产品出售。

配方3-11-80 驱虫棒(质量分数/%)

组分A	MGK驱虫剂6561	20.0		山梨(糖)醇	4.0
	异丙醇	64.5	组分B	硬脂酸钠	6.0
	甘油	5.0		硬脂醇	0.5

配方3-11-81　　　　　　　　蜡基驱虫棒(质量分数/%)

组分A	驱虫剂(Repellent 790)	20	鲸蜡(或鲸蜡取代物)	20
组分B	羊毛脂	25	白矿油(粘性)	15
	白蜡(m.p. 68～72℃)	20	着色剂、香精	适量

配方3-11-82　　　　　　　　皂基驱虫棒

邻苯二甲酸二甲酯	18.2(份)	甘油	12.1
乙基已二醇	18.0	去离子水	3.5
异丙醇(ω91%)	31.5	着色剂溶液	1.2
硬脂酸钠(粉状)	20.3	香精	1.2

(七) 驱虫湿纸巾

驱虫湿纸巾已很流行，特别是外出旅行时，携带和使用很方便。

配方3-11-83　　　　　　　　驱虫湿纸巾(质量分数/%)

MGK驱虫剂5734	10～25	去离子水	34～25
异丙醇	56～50		

参考文献

〔1〕Wilkinson, J.B.eds, Harry's Cosmeticology, 7th, Chemical Publishing Company, Inc., New York, 1982, pp.119～123

〔2〕Schmitt, M.H., Skin-Care Products; Acne, in Chemistry and Technology of Cosmetics and Toiletries Industry, Williams, D.F. et al eds, 1st Edition, Blackie Academic & Professional, London·New York, 1992, pp.135～138

〔3〕Mena, p. et al, A Topical Formulation for Benzoyl Peroxide, Cosmetics & Toiletrie, Vol. 109, No.9, 75～80(1994)

〔4〕Hermitte, R, Aged Skin, retinoids, and alpha hydroxy acid, Cosmetics & Toiletries, Vol. 107, No.7, 63～69(1992)

〔5〕Nicolas, J.F. et al, Capryloyl-Collagenic Acid for Acne Vulgaris, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.11, 57～59(1992)

〔6〕US 5,229,103(1994)

〔7〕FR 2,616,430(1988); FR 2,620,446(1989)

〔8〕JP 01,311,018(1989)

〔9〕EP 214,865(1987)

〔10〕Di Salvo, R.M., Controlling the Appearance of Cellulite, Cosmetics & Toiletries, Vol.110, No.7, 50～59(1995)

〔11〕Curri, S.B. et al, Proposed Etiology and Therapeutic Management of Local Lipodystrophy and Districtual Microcirculation, Cosmetics & Toiletries, Vol.109, No.9, 51～65(1994)

〔12〕Curri, S.B., Cellelite and Fatty Tissue Microcirculation, Cosmetics & Toiletries, Vol.108, No.4, 51～58(1993)

〔13〕 Smith, W.P., Cellitlite Treatments: Snake oil or Skin Science, Vol.110, No.7, 61～70(1995)
〔14〕 Gasbarro, V. et al, Treating Cellulite, Cosmetic & Toiletries, Vol.107, No.12, 64～66(1992)
〔15〕 US 4,525,359(1988); US 4,588,724(1988); FR 2,694,195(1993)
〔16〕 EP 317,844(1990)
〔17〕 WO 92 11,838(1992)
〔18〕 Bath and Body Treatment Formulary: Anticellulite, Cosmetics & Toletries, Vol.110, No.4, 84(1995)
〔19〕 Zheng Hao et al, Slimming Effects of Chinese Herbal Extracts, Cosmetics & Toiletries, Vol.106, No.10, 67～69(1991)
〔20〕 Bath & SPA Beauty Products Formalary, Cellitite/Massage, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.12, 71～72(1992)
〔21〕 Wilkinson, J.B. eds, Harry's Cosmeticology, 7th, Chemical Publishing Company, Inc., New York, 1982, pp.143～155
〔22〕 Rieger, M.M. et al, Depilatories, in The Chemistry and Manufacture of Cosmetics, Vol. 4, 2nd Ed., deNavarre, M.G. eds, Continental Press, 1975, pp.1229～1271
〔23〕 Barry, R.H., Depilatories, in Cosmetic Science and Technology, Vol.2, John Wiley & Son, Inc., U.S.A., 1972, pp.39～72
〔24〕 DE 4,317,988(1993)
〔25〕 JP 63,203,608(1988)
〔26〕 JP 05,170,624(1993)
〔27〕 Cream & Lotion Formulary, Cosmetics & Toiletries, Vol.106, No.12, 111(1991)
〔28〕 Wilkinson, J.B. eds, Foot Preparation, in Harry's Cosmeticology, 7th, Chemical Publishing Company, Inc., New York, 1982, pp.190～205
〔29〕 Marderosion, A.H.D., Pesticide, in Remington's Pharmaceutical Science, 17th, Gennaro, A.R. et al. eds, Philadelphia College of Pharmacy and Science, Easton Pennsylvania, 1985, pp.1256～1257
〔30〕 Wilkinson, J.B.eds, Insect Repellents, in Harry's Cosmeticology, 7th, Chemical Publishing Company, Inc., New York, 1982, pp.206～221

第四篇　发用化妆品

第一章　头发的结构和性质

毛发是哺乳类动物的特征之一。哺乳动物的毛皮是保持身体热量的保护层，它可随气候和季节变化、脱落或再生。1千万年前，类人猿全身都是毛，但人类的祖先原始人由森林移迁至平原，开始熟食，身体上的毛发开始变得稀少和短。人类的毛发没有完全退化，身体不同部位还保留各种不同毛发，如头发、眉毛、睫毛、阴毛、腋下毛和汗毛等;男人还保留须毛。

毛发本身不是活的器官，因而不含有神经、血管或活细胞。毛发对人有着多种的功能，其中包括: (a)机械性保护作用。眉毛可使额部淌下的汗水不流人眼睛，鼻毛能阻止灰尘进人呼吸道，腋毛能减少局部摩擦，头发可减少损伤作用。(b)防紫外线作用。头发覆于头皮，可防止紫外线的过度照射。(c)调节体温作用。由于人类进化的结果，汗腺代替了毛发的体温调节作用。(d)触觉作用。(e)社交作用。不同发型和须型也是美容师工作的内容，具有流行和时尚的特性。此外，还可通过毛发的鉴定确定血型，测定各种微量元素来判断疾病状况。

第一节　毛发的结构和生长循环

毛发的长短、质地和色泽因人而异，在同一个人身上不同部位也不同，甚至同一部位也可能有差异。

一、毛发的种类

成人的毛发有三种类型，但不管哪一类毛发，它们都是与表皮附属器官的毛囊有关，都是从毛囊生长出来的。

① 长毛(Terminal hair)　长、粗且硬，色泽浓，表面为鳞片状表皮覆盖，常在1cm以上，含有直径不等的髓质，如头发、胡须、腋毛等。从化妆品的角度，这类毛发是最重要的。

② 短毛(Bristle)　短、粗且硬，色泽浓，常不超过5mm，如眉毛、睫毛和鼻毛等。

③ 柔毛(Vellus hair)　软而细的短毛，色泽淡，如汗毛。

此外，在胎内生长的婴儿有胎毛(Lanugo hair)，出生后由短毛和柔毛代替。

毛发又有直毛、波状毛和卷缩毛之分。白种人呈波状，毛发截面呈卵圆形。黑种人毛发卷曲更甚，截面变异更大。我国大多数民族毛发直而不卷，毛发截面呈圆形。毛发的色泽上又有黑色、褐色、金黄色、红色、白色等区别。这些差别也构成不同种族发用化妆品要求的

差异。近年来，出现少数民族或种族用化妆品(Ethnic products)，主要对象是黑色人种。

二、毛发的生长循环

在人体，毛发的生长和替换并非连续不断，而是呈周期性的。毛发来源于毛囊的底部，毛囊显示出周期性的活性，构成毛发生长的周期性。毛发的生长循环可分为三个阶段，即生长期、退行期和休止期(见图4－1－1)。各毛囊独立进行周期性变化，邻近的毛囊并不处于同一生长周期，呈非同步性，也称镶嵌式(Mosaic)。

(1) 生长期(Anager)

也称活动期，生长期可持续2～5年，甚至更长。毛发呈活跃增生状态，毛球下部细胞分裂加快，毛球上部细胞分化出皮质，毛小皮；毛乳头增大，细胞分裂加快，数目增多。原不活跃的黑色素长出树枝状突，开始形成黑素。

(2) 退行期(Catagen)

也称移行期。毛发积极增生停止，形成杵状毛(Club hair)，其下端为嗜酸性均质性物质，周围绕呈竹木棒状。内毛根鞘消失，外毛根鞘逐渐角化，毛球变平，不成凹陷，毛乳头逐渐缩小，细胞数目减少。黑色细胞失去树枝状突，又呈圆形，而无活性。退行期为2～4周。

(3) 休止期(Telogen)

毛根部的角化逐渐向下，终于与毛乳头分离，分离处毛囊收缩，使毛发脱落。此时，毛乳头很小，细胞紧密。随后，新的毛乳头逐渐形成，又重复毛发生长周期。休止期为3～4个月。

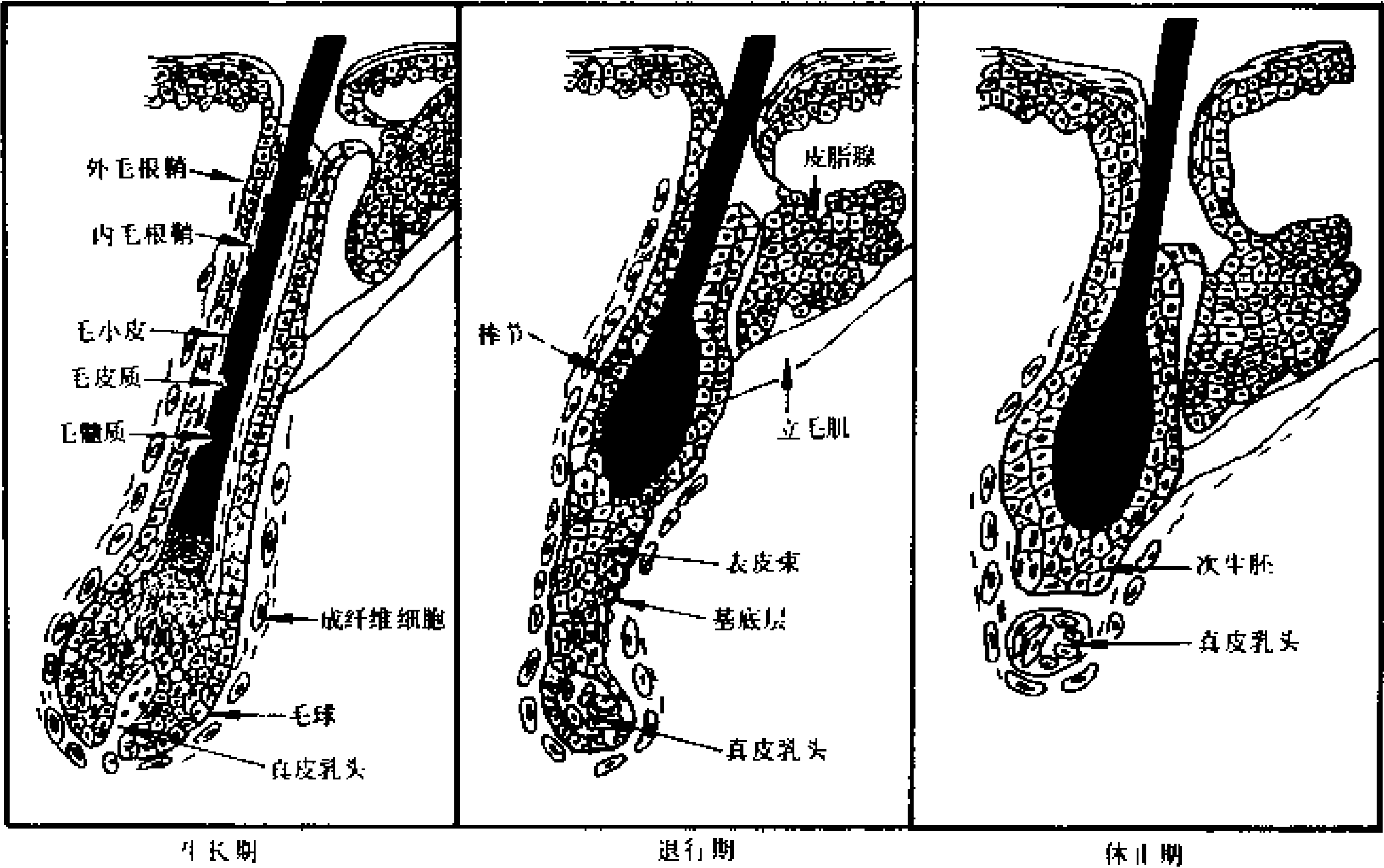


图 4－1－1 毛囊的生长循环

毛发处于生长周期中各期的比例随部位不同而异。在头皮部15％～20％的头发处于

休止期，仅1%处于退行期，而眉毛则90%处于休止期。

三、影响毛发生长的因素

毛的密度随性别、年龄、个体和部位而异。成人男子估计有500万毛囊，其中100万个在头部，约有10万个在头皮部。前额和颊部毛囊的密度为躯干和四肢的4～6倍。一般认为，毛囊的密度是先天生成的，到成人期不能增添新的毛囊数。

毛发的生长速度与部位有关，头发生长得最快，每日生长0.27～0.4mm，每月平均1.9cm，其它部位约每天生长0.2mm。男性毛发生长速度一般较女性快。15～30岁期间生长得最快，老年时头发生长减慢。夏季生长较快。

毛发处于不同的生长周期对外界刺激因素反应也不同，X射线照射或醋酸铊口服可影响生长期的毛囊，使所有在生长中的头发脱落；而刺激物，如乙醚、苯、甲胆蒽不引起生长期毛发脱落，而可使静止期的毛发脱落。

毛发的生长和休止的周期性变化是由内分泌调节的，有人认为与卵巢激素有关。此外，营养成分对头发生长也有影响，复合维生素B会影响头发生长和表皮角化。用维生素A处理牛皮癣时，会导致脱发，其原因是维生素A过量。

四、头发和毛囊的生理机能

毛发和毛囊的结构如图4－1－2所示。

毛囊由内毛根鞘(Inner root sheath)、外毛根鞘和毛球组成。内毛根鞘在毛发生长期后期是与头发直接相邻的鞘层。内毛根鞘是硬直的、厚壁角蛋白化的管，它决定毛发生长时截面的形状。内毛根鞘下部分为三层：Huxley鞘、Henle鞘和内毛根鞘表层。在毛发角蛋白化以前，内毛根鞘发生角蛋白化，当毛发生长时，引导其生长。内毛根鞘与毛发一起生长，其来源均为毛囊底层繁殖的细胞。在接近表皮处，内毛根鞘与表皮和毛囊脱开。

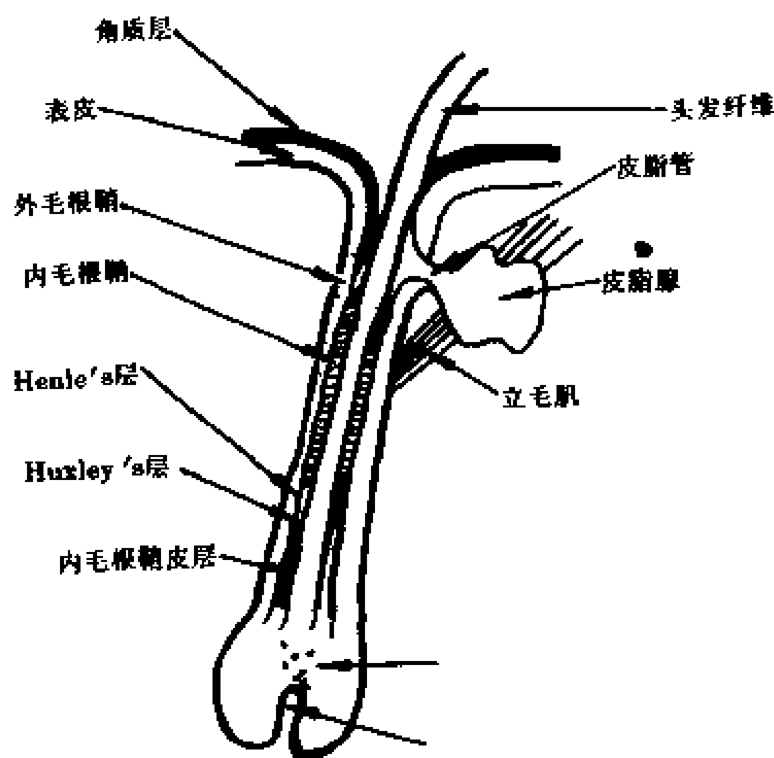


图 4－1－2 毛发与毛囊的结构

真皮乳头有血管和神经末梢。在毛囊底部，表皮细胞分裂和分化。这些表皮细胞分化的途径不同，形成毛发不同的组分(如皮质，表皮和髓质等)，最外层细胞形成内毛根鞘。在这个阶段中，细胞是软的和未角质化的。

皮脂腺的功能是分泌皮脂，皮脂经皮脂管挤出，当头发通过皮脂管时，带走由皮脂管挤出的皮脂。皮脂为毛发提供天然的保护作用，赋予头发光泽和防水性能。

立毛肌是与表皮相连的很小的肌肉器官，它取决于外界生理学的环境，立毛肌能膨胀或收缩。温度下降或肾上腺素作用，可把毛囊拉至较高的位置，使毛发竖起。

五、头发的组织结构

图4－1－3表示出头发的各层次的组织结构。

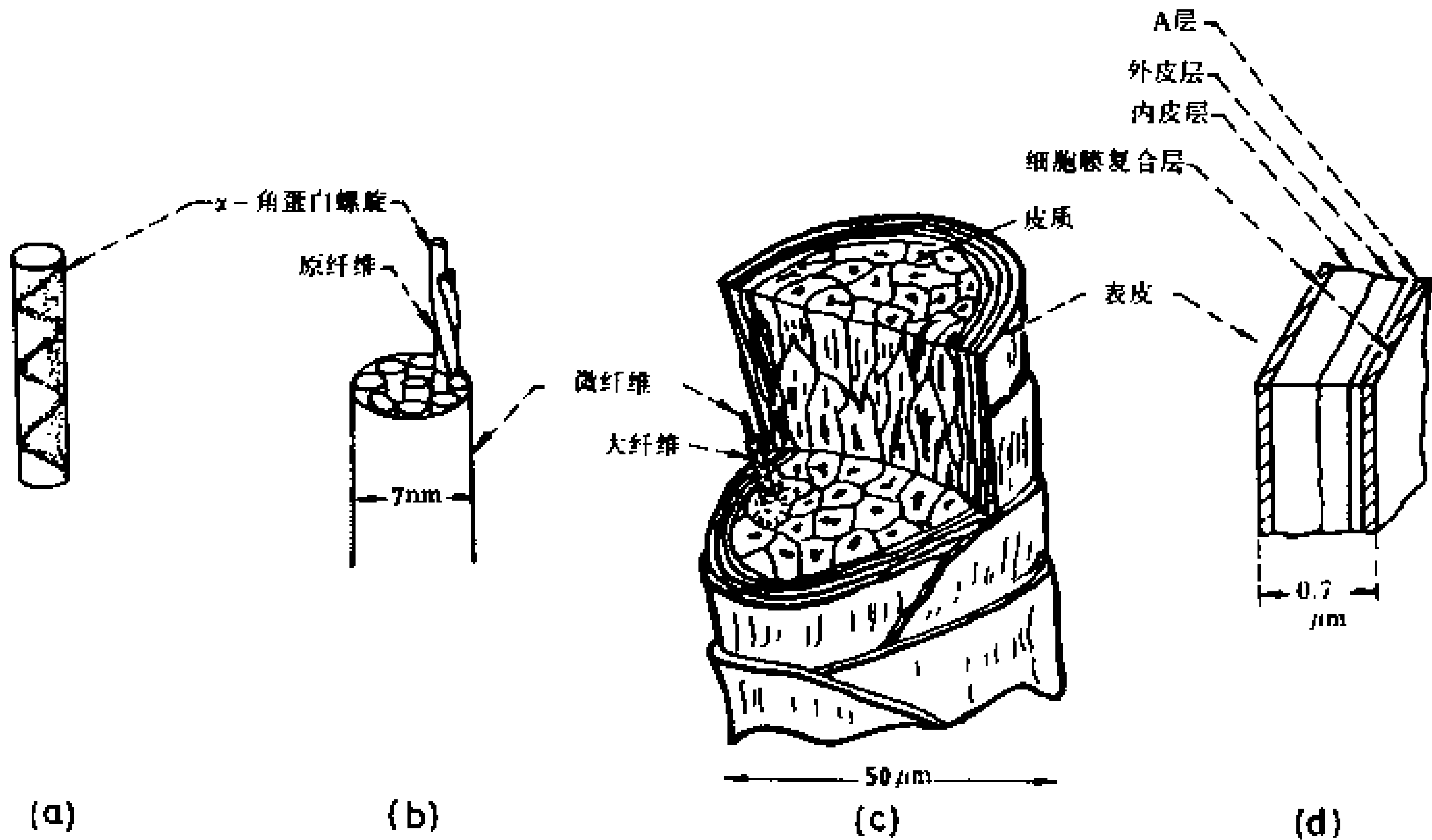


图 4－1－3 头发和头发角蛋白的结构

角蛋白是构成头发的主要成分。每种天然蛋白质都有自己特有的空间结构，这种空间结构通常称为蛋白质构象。头发是由α－角蛋白按一定方式构成的。角蛋白是外胚层组织的结构蛋白质。角蛋白可分为两类，一类是α－角蛋白，另一类是β－角蛋白。α－角蛋白是角蛋白中的优势形式，它主要由螺旋构象的多肽链构成[图4－1－3(a)]。多肽链大体上与角蛋白的长的方向平行。X射线的衍射分析的数据表明，α－角蛋白纤维中观察到0.5～0.55nm的大周期与Pauling提出α－螺旋模型中的螺距(0.544nm)相当。

α－角蛋白中，三股右手α－螺旋向左缠绕，拧成一根称为原纤维(Protofibril)的结构，直径约为2nm。原纤维再排列成"9＋2"的电缆式结构，称为微纤维(Microfibril)，其直径为6～8nm。微纤维包埋在含硫量很高的无定形基质中。成百根这样的微纤维又结合成一不规则的纤维束，这称为大纤维(Macrofibril)，其直径约为200～900nm[图4－1－3(b)]。

一根头发周围是一层表皮层，中间为皮质细胞。在这些细胞中，大纤维沿轴向排列，所以，一根毛发具有高度有序的结构。表皮层是由鳞片状细胞组成的，每个细胞的厚度为0.5～1.0μm。人类头发表皮层一般有5～10个鳞片状细胞的厚度。头发的性能就取决于α－螺旋结构以及这样的组织方式，见图4－1－3(c)和(d)。

六、头发的化学组成和化学键

头发是由一些形态组分构成的复杂组织，这些组分作为头发整体的一部分，同时起着作用，对头发的物理和化学性质构成很大的影响。头发主要由不溶性的角质蛋白所组成，其组成取决于所含的潮气量(可高达32％)，它的蛋白质含量约为65％～95％。角质蛋白是

氨基酸的聚合物，它构成多肽链，按特定的方式形成二级和三级蛋白质构象。在头发结构中，存在着各种类型的化学键，这对保持头发的物理和化学性质也是很重要的。

(一) 头发的化学组成

头发的主要成分是角蛋白，角蛋白是由氨基酸组成的多肽链。头发的氨基酸组成受基因、气候和饮食的影响。不同组织部位的成分也有差异，只能提供有代表性的数据(表4-1-1)。除蛋白质外，头发还含有水分(表4-1-2)、脂质、颜料、微量元素(表4-1-3)。微量元素是与蛋白质的支链或脂肪酸结合的，不是游离态的。

表 4-1-1　　头发不同形态组分的氨基酸组成*

氨基酸	表皮[4-6]	全纤维[7]	髓质[8]
天冬氨酸	287	449	470
苏氨酸	524	664	140
丝氨酸	1400	1077	270
谷氨酸	819	1011	2700
脯氨酸	994	667	160
甘氨酸	611	485	300
丙氨酸	—	374	400
半胱氨酸	2102	1461	痕量
缬氨酸	634	499	320
蛋氨酸	38	53	40
异亮氨酸	184	249	130
亮氨酸	418	516	700
酪氨酸	132	184	320
苯丙氨酸	91	142	—
磺基丙氨酸	68	29	—
赖氨酸	—	217	740
组氨酸	—	71	100
精氨酸	360	529	180
氨	—	—	(700)
瓜氨酸	45	11	—

* 按原文计量单位: mmol氨基酸/g干头发

表 4-1-2　　不同相对湿度下头发含水量(22.2℃)[1]

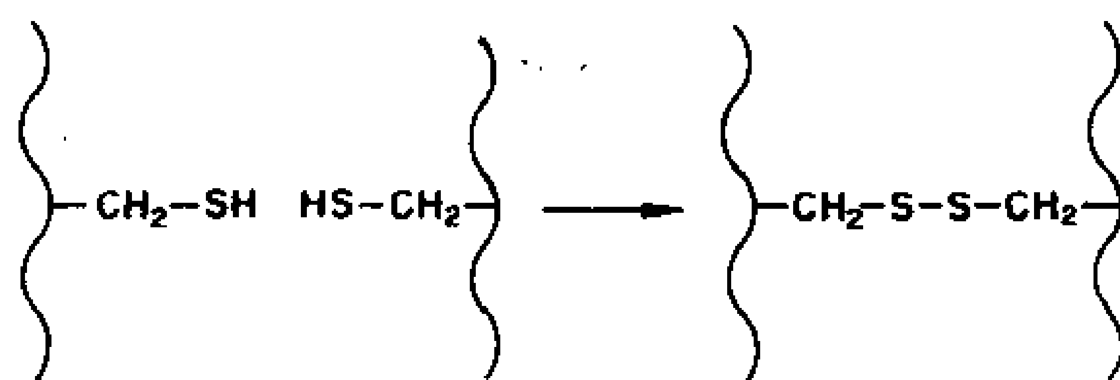
相对湿度	约含潮气量w/%
29.2	6.0
40.3	7.6
50.0	9.8
65.0	12.8
70.3	13.6

表 4-1-3　　各种头发样品的矿物组分和微量金属含量[3]

	欧洲女青年棕色头发	印度妇女黑发	由发廊收集30岁男人混合头发
	w/%	w/%	w/%
碳	44.03	44.20	44.6
氮	13.70	13.68	14.60
氢	5.58	5.60	5.40
硫	3.80	1.50	3.80
磷	0.065	0.096	0.08
氯	1.98	2.00	2.00
水	3.96	4.20	4.10
	mg/kg	mg/kg	mg/kg
铅	21.0	284.0	47.7
铜	64.0	62.8	108.0
砷	2.4	2.2	2.2
锌	116.0	182.0	212.0
铁	133.0	126.0	141.0
锰	28.4	25.0	38.0
钴	14.2	16.0	18.0
镍	5.4	5.5	8.2
钙	212.0	188.0	208.4
铝	26.0	26.0	32.0
硅	188.0	178.6	150.4
铋	—	—	—
银	—	—	—
锑	—	—	—
汞	—	—	—

(二) 头发中存在的化学键

头发的α－角蛋白肽链的三级结构是由其存在的化学键决定的。第三篇十一章第二节《脱毛剂》已讨论了毛发中存在的五种化学键：盐键、氢键、二硫键、范德华力、共价多肽或酯键。其中，二硫键是十分强的，它在形成角蛋白的大分子过程中起着关键的作用。脱毛剂的作用和冷烫剂的作用都与二硫键的断裂或重组有关。二硫键是由两个活性高的含硫半胱氨酸单位按下式结合形成的：



二个半胱氨酸单元　　　　二硫键(胱氨酸)

这个反应是在毛囊中、头发形成时的角蛋白化区内发生的，也是角蛋白化过程的基础。由于二硫键的存在，使头发能耐酶和一些化学制剂的作用。然而，二硫键对下列方法之一的破坏作用很敏感：

① 紫外线作用。

② 氧化剂的作用。

③ 还原剂的作用。

④ 强酸和强碱的作用。

⑤ 长时间沸水处理。

二硫键存在的数量对头发的物理和化学性质都有很大的影响。

七、头发的颜色

头发的颜色是发干细胞中颜料的质粒产生的。在皮质中大量颜料质粒产生头发颜色，在髓质中也有质粒存在。在黑色素细胞内产生的颜料质粒位于真皮树突尖端部位，然后，由象手指状的树突尖转移至新生成的头发细胞中。

这些质粒本身是黑色素颗粒的最终产物，原先是无色的，随着外移，所含色素会逐渐变深。这些质粒是卵圆型或棒状(长0.4～1.0μm，宽0.1～0.5μm)。头发越黑，质粒越大。黑色人种的质粒比白色人种大而少。

头发的色调主要由两种色素构成：真黑色素(Eumelamin)和类黑色素(Pheomelanin)。真黑色素是黑色或棕色；类黑色素是黄色或红色。两者都是在酪氨酸酶的作用，经一系列反应由酪氨酸生成的。有关黑色素生成的机理详见第三篇第一章第三节《皮肤的颜色和色素体系》。

头发变灰白的过程包括发干色素的损失和毛球酪氨酸酶活性的逐渐下降。白发可认为是头发正常的老化，白色人种平均在34岁两鬓出现白发，50岁左右时最少有50％的白发。

曾有记载，由于感情上的压力，使头发迅速变白。静止期脱发症会引起黑发脱落，留下白灰头发。簇性秃头，首先再生长出来的是白发。

实验证明，动物缺少铜或泛酸会引起灰白毛发。曾有报道大剂量服用p－羟基苯甲酸可使人的灰发色素复原。现今还不知道用何种医药处理可确实地使灰白头发变黑。

八、头皮屑及其成因

头皮屑是由于头皮功能失调引起的，它与头发的化学和物理无直接关系。头皮屑(干性皮脂溢、干糠疹或头皮脂溢)曾被看作是慢性非炎症性的头皮鳞片，它与牛皮癣、特应性皮炎不同。然而，另一些研究结果证实，在头皮屑上表皮有炎症存在。也有人提出，对头皮屑的生成可能起作用的因素包括激素、代谢缺陷、饮食、神经系统紧张、药物和化妆品引起的炎症等。头皮屑的成因还未被完全了解，尚存在一些争论。较普遍的看法认为卵型皮层芽胞菌(Pityrosporum ovale)是头皮屑共同的菌群，它是引起头皮屑产生的原因之一。因此，减少头皮屑的方法是使用抑菌剂如硫磺、二硫化硒和吡啶硫酮锌等，例如用新霉素(Neomycin)和制霉菌素(Nystatin)水溶液擦头皮，可减少头皮微生物滋长，有效地控制

头皮屑。实际上，区分头皮屑和皮脂溢皮炎是有一定的困难的。

有头皮屑时角质层比正常时薄，表皮更新速度增加。角质细胞向表皮转移加快，角化不完全，角质层粘着力降低，产生碎片状头皮屑。头皮屑与年龄有关，青春期前很少有头皮屑，一般从青春期开始，20多岁时达到最高峰，中年和老年时下降。头皮屑冬天较多，夏天较少。男女没有很大的差别。去头皮屑香波对抑制头皮屑较有效。

第二节　头发的物理性质和发用化妆品的作用

头发的物理性质包括单根头发的物理性质和头发束的物理性能。对于化妆品学家说来，头发束的物理性能是极其重要的，一些头发束的性能如光泽、手感、飘拂程度(extent of fly－away)、头型保持能力、可梳理性和湿梳/干梳特性等对于设计满足消费者需要的和专业使用的产品是很重要的因素。

单根头发的物理性质是构成头发束物理性能的基础。单根头发较重要的物理性质包括弹性形变、摩擦作用、截面积、静电荷和光泽。

一、单根头发的物理性质

单根头发纤维的物理性质与头发束的外观和性能有直接的影响。头发直径和截面的形状对决定头发束的性质是极其重要的。头发纤维的直径影响其韧性、刚劲度和表面积/体积比，随着头发直径变大，表面积/体积比下降。表面积/体积比对与头发有相互作用的清洁剂、调理剂和定型产品有重大的影响。

(一) 拉伸和弹性形变

弹性物质的应变(形变)是对应力的响应，应力的单位是单位面积所受的力(F/A)。最常见的应变类型是伸长、线压缩、剪切、弯曲和扭转。后两种应变是前三种应变的结合。

每种应力和应变都有一个模量(Modulus)，即应力/应变之比，单位为F/A。拉伸的弹性模量称为Young's模量，弯曲的模量称为弯曲Young's模量，扭转模量称为刚性模量。

评估头发拉伸性质的常用方法是负载伸长法(应力/应变)。一般使自动化拉伸试验仪(如Instron Tensile Tester)，拉伸一根已知长度的纤维(一般为5cm长)，拉伸速度固定(通常为0.25cm/min)，在接近室温条件下、在水中、缓冲溶液和给定湿度条件(约60％RH)测定其应力/应变的关系。

当角蛋白纤维被拉伸时，负载伸长曲线出现三个不同的区域(图4－1－4)。在0和A点之间，头发纤维表现出真正弹性，服从Hookes定律，当拉伸时，头发发生完全可逆的化学键的形变。曲线的A点称为屈服点，该点代表α－螺旋中氢键的破裂，并且纤维中一些S—S键可能破裂。在A和B点之间，加很少的应力，产生很大的应变，这代表α－螺旋重排变成折板形β－角蛋白。在B和C点之间，又重新服从Hookes定律，同时，头发纤维明显地硬化，进一步拉伸，最后，头发纤维被破坏，发生断裂。

实际上，只有应变在0～5％之间的区域是最重要的，这区域代表了日常梳理头发时的应力范围。当角蛋白纤维在水中拉伸长度为原来长度的30％后，然后，使之回复至原长，可得如图4－1－4的应力－应变曲线，但伸长的曲线与回弹曲线形成滞后回线(图4－1－5)。

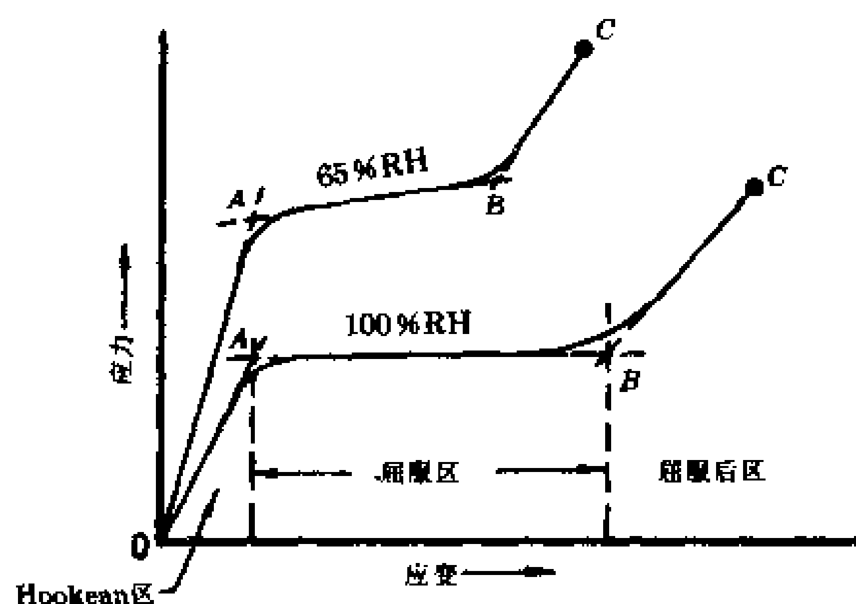


图 4-1-4 人头发纤维负载伸长应力—应变图

曲线下的面积代表伸长和回弹所做的功。伸长功总是大于回弹功，伸长功与回弹功之比称为回弹比(Resilience ratio)，这是研究负载伸长的另一重要的参数。

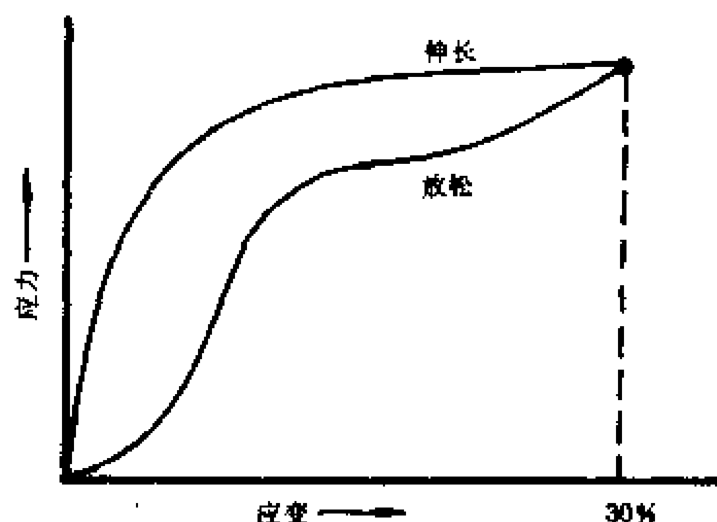


图 4-1-5 人头发纤维负载伸长和回弹滞后回线

影响头发负载伸长的因素很多，包括下列因素：

1. 相对湿度或潮气含量

头发的潮气含量随相对湿度增加而增大。如图4-1-4所示，随着相对湿度的增加，头发纤维可伸长性增大，弹性模量下降。

2. 纤维直径

湿和干的角蛋白纤维的伸长与纤维的直径有关。由于线密度与截面积和直径成比例。图4-1-4中OA段的Hookes斜率与纤维直径呈正比关系。纤维直径越大，应力/应变比越大。

3. 温度

温度增加对负载伸长的影响与湿度的作用相似。温度增加，头发纤维断裂应力下降，断裂时伸长百分数增大(表4-1-4)。

表 4-1-4 温度对人头发应力/应变性质的影响(pH=7)

温度/℃	断发时应力/10^{-5}mN·m^{-2}	断发时伸长/%
21	0.168	48
35	0.129	
50	0.125	60
70	0.140	
90	0.099	72

4. 化学处理的影响

漂白作用影响到二硫键和肽键，头发漂白会使头发纤维的拉伸强度下降25%。烫发

包括二硫键减少和恢复的过程，据报道市售家用烫发剂，在相对湿度65％时使湿发断发应力下降15％，伸长20％的应力下降18％；使干发的断发应力下降7％，伸长20％的应力下降11％。具氧化作用的染发剂，由于过氧化氢的存在，一般pH为10，这对头发拉伸强度有影响，影响的程度取决于二硫键的破坏情况。单独表面活性剂溶液对头发拉伸强度影响不大，但表面活性剂作用与机械应力(梳理头发)交替使用对头发拉伸强度有较大的作用。

pH值对头发拉伸强度的影响与溶胀作用有关，在pH2～9范围内溶胀作用较小(图4－1－6)，pH为2时溶胀略有增加，pH＞9时溶胀作用很快地增大。

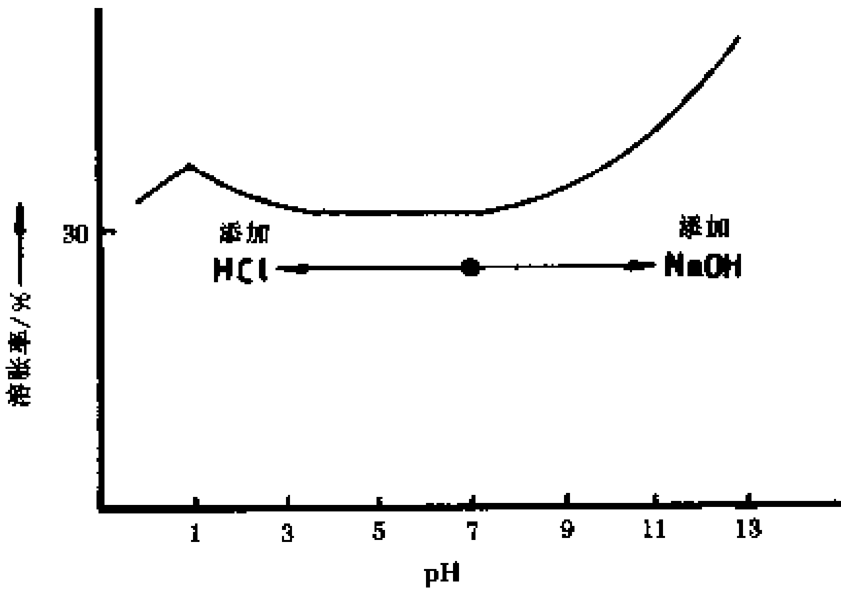


图 4－1－6　头发溶胀和pH值关系

5. 其他因素的影响

阳光和紫外线辐射会引起二硫键破坏，使头发拉伸强度下降。一些生理学失调也会对头发拉伸强度有影响。

除上述由于轴向力作用引起的弹性外，头发纤维还存在着另外两种弹性作用：弯曲弹性(Bending elaslicity)和扭转弹性(Torsional elasticity)。弯曲弹性与纤维的韧性有关(Fiber Stiffness)，简言之，韧性是抗弯曲的阻力。扭转弹性与纤维的刚性有关(Fiber rigodity)，当头发被梳理、刷洗和定型时，常会被扭转，抗扭转的阻力就是扭转刚性。按定义，刚性是每公分产生一圈的扭转所需的力矩。弯曲韧性和扭转刚性都是评价头发质量的重要基本参数。

(二) 摩擦作用

摩擦作用力F与滑移面之间的正压力W成正比，一般考虑动摩擦作用，有如下公式：

$$F=\mu_k W$$

式中，μ_k为动摩擦因数。单根头发的摩擦因数μ_k可用Schwartz[9]和Scott[10]提出的绞盘法进行测量。

头发表面的摩擦性能是十分重要的，它决定头发纤维相互摩擦或梳理时头发的特性。与头发摩擦有关的两个参数是相对湿度(或头发所含的潮气量)和两表面压在一起时的正压力。

影响头发纤维摩擦作用的有下列因素：

1. 相对湿度

头发湿摩擦作用比干摩擦作用高，并随相对湿度增加面增大(表4－1－5)。

表 4-1-5　不同梳理材料对人头发干梳和湿梳摩擦因数[9](高负载条件测定)

	μ_k		
	硬橡胶梳	尼龙梳	铝梳
干梳	0.19	0.14	0.12
湿梳	0.38	0.22	0.18

2. 摩擦作用的方向性

头发表层是鳞片状，因此，人头发的摩擦作用显示出方向性，即由发根至发尖的方向的摩擦作用较由发尖至发根的方向小，易于梳理。表4－1－6列出头发纤维在稀香波液和润丝液中与硬橡胶表面摩擦后的不同方向的摩擦因数，两者对两个相反方向的摩擦因数的影响是不同的。

表 4-1-6　人的头发方向性的摩擦作用(有高负载条件测定)[10]

	高清洁力香波处理后 μ_k	膏状润丝处理后 μ_k
由发根至发尖(μ_1)	0.425	0.293
由发尖至发根(μ_2)	0.546	0.475
方向性摩擦因数(DFE)*	0.285	0.621

* DFE＝$(\mu_2-\mu_1)/\mu_1$

3. 发用化妆品对头发纤维摩擦作用的影响

头发漂白后会增加头发纤维的摩擦作用，这使头发损伤厉害，摩擦作用增加。表4－1－7数据表明，含有阳离子调理剂的膏状润丝(Creme finse)对漂白后头发纤维有强的作用，这种较强的作用与漂白后头发中半胱氨酸基团浓度较高是一致的。

表 4-1-7　漂白作用对头发摩擦作用的影响[10](高负载条件测定)

	在香波中μ_k	在膏状润丝中μ_k
未处理的头发	0.249	0.220
1次温和漂白头发	0.342	0.190
3次温和漂白头发	0.427	0.193

不同香波对头发纤维的摩擦因数有较大的影响。表4－1－8列出在高负载条件下测定不同香波洗涤后的湿摩擦因数。

表 4-1-8　不同香波的湿摩擦因数[10]

	头发在硬橡胶表面摩擦因数μ_k
高清洁力香波	0.342
高调理性香波	0.155

含有阳离子表面活性剂(如季铵盐类)聚合物常用作头发调理剂，具有抗静电和减少头发纤维的摩擦作用(表4－1－9)。在洗发后，施用护发润丝，使之在头发停留5～10min，然后，用水冲洗，其降低摩擦作用因不同季铵盐而异。

表 4-1-9　　阳离子的浓度和清洗作用对头发摩擦作用的影响[10]

各种季铵盐的润丝	各种浓度下μ_k		
	0.1%	0.01%	0%*
十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)	0.390	0.298	0.537
十八烷基苄基二甲基氯化铵(SBDAC)	0.450	0.394	0.298
二十八烷基二甲基氯化铵(DDAC)	0.171	—	0.298
咪唑啉类季铵盐(IQ)	0.188	0.69	0.166

* 用质量分数为0.1%浓度溶液涂抹后，用去离子水冲洗

(三) 静电性质

当梳子与头发接触时，由于它们对电子的亲合力的差别，在梳子和头发的表面上产生数量相等的电荷。由于头发是不良导体，所产生的静电荷使头发间存在排斥作用，结果造成头发飘拂，难于梳理。在梳理头发时，摩擦和压力的作用都会产生静电荷，摩擦引起的电荷称为摩擦电性，压力引起的电荷称为压电性。

在梳理头发以后，头发纤维的电导或电阻控制着静电荷的消散。一般说来，一些高电阻的物质(如人头发、羊毛、丝或尼龙)比一些低电阻的物质(如棉和人造丝)更倾向于积聚静电荷。因而，静电引起头发的飘拂与三方面因素有关：纤维上静电荷的产生、电导或除去头发静电和头发类型。

产生静电的主要原因是由于存在两个表面化学势的差和摩擦力(例如使用润滑剂减少摩擦力，因面使产生的电荷减少)。

实验已证实，头发表面的电导对于静电引起的头发飘拂是很重要的。长碳链的季铵盐可增加头发表面的电导和减少头发纤维的摩擦。因此，长碳链的季铵盐是优良的抗静电剂。

头发飘拂程度与头发的类型也有关，直形发比很卷曲的头发更倾向于飘拂。卷曲头发缠结可阻止静电引起飘拂时头发的分开，头发卷曲度越大，这种效应就越明显。

影响头发产生静电荷的主要因素如下：

1. 潮气的含量

潮气的含量可能对头发静电作用的影响远较其它因素大，它对头发的电导有直接的作用。头发潮气含量增加，可降低头发的电阻，因而，增加纤维表面的电导，这样就减少了头发产生静电的倾向。

在相对湿度85%时，羊毛的电阻为$4.2\sim7.4\times10^{12}\Omega$，人头发为$10.0\sim17.0\times10^{12}\Omega$。当相对湿度由0%升至90%时，羊毛纤维的电阻约改变10^5(下降)倍。人的头发的性能与羊毛相近。表4－1－10数据显示出相对湿度变化对头发产生静电的影响。

表 4-1-10　　相对湿度对头发产生静电的影响

头发处理	相对湿度/%		
	27	51	76.5
实验用香波	14.3	10.8	3.3
膏状润丝	2.5	1.5	0.4

注：表中数据是根据在梳子上产生的静电由示波器测得的相对高度

2. 温度

在一般情况下，角蛋白纤维的电阻随温度升高而下降，大约每升高10℃，电阻下降5倍。因而，热梳头不会象在室温下梳头那样出现静电。

3. 不纯物的影响

象头发和羊毛这样的吸湿性纤维，电解质的存在会影响其电阻，例如，添加氯化钾可降低羊毛的电阻;用蒸馏水冲洗，除去毛发上的电解质，能增加毛发的电阻。

4. 电荷的符号

若将相同的纤维(如头发或羊毛)摩擦时，产生电荷的符号与摩擦的方向有关。如果一束纤维，其取向相同，从根部将一根纤维从纤维束拉出，这根纤维则带正电荷;反之，如果从尾部将一根纤维拉出，则这根纤维带负电荷。如果被抽出的那根纤维的取向与纤维束的方向相反，或纤维没有鳞片状的表面，则被拉出的纤维不带电。尽管对产生该现象的原因还不清楚，但仍认为这与毛发表面的不均匀性有关，鳞片边缘与鳞片的表面之间的摩擦生电性质与鳞片表面之间摩擦生电的性质不同。

头发表面静电荷的符号与头发表面沉积物和表面处理有关。用阴离子香波洗的头发束，然后梳理，可产生大量的静电;如果用阳离子膏状润丝处理头发，然后用水冲洗并吹干，则发束的飘拂大大地减少。然而，头发束用阳离子膏状润丝处理后，不冲洗或只用小量水冲洗，会出现较大量的电荷。用阳离子膏状润丝处理的纤维会被阴离子香波处理的带电纤维吸引，这说明其静电荷的符号相反。

(四) 头发的光泽

健康头发的发干外表的无定形表皮鳞片是很平滑的，头发纤维是有很好的亮光。平滑的表面以规则的角度将光线反射，很少散射，显出高度的光辉。当头发生长时受到损伤，表皮的鳞片会碎裂或甚至完全脱落。这样使头发表面引起很大程度的光散射，使头发显得暗淡无光。

有关头发的颜色已于本章讨论过。

二、头发束的性质

与单根头发纤维的性质比较，测量头发束的性质是更困难些，这常常依赖于主观的评估。一般使用感观分析方法来完成头发束的处理和测量，可以是精神物理学的(Psychophysical)或心理测量学的(Psychometric)方法。精神物理学的方法是对可能进行物理测量的性质作心理感观的判断，面心理学的方法则不考虑所应用的物理方法。现今，心理物理学常常是用来描述心理物理学和心理学的方法。对头发的心理物理学的评估包括将某一特定性质进行定标、给出分值;使用主观或感观方法评估样品之间的差别，作出差别的判断，将不同样品按定标给分，排出次序，比较样品的优劣。

头发束的性质是反映出护发产品最终使用者都关心的一些典型的性质，也是产品市场竞争应注意的问题。

(一) 梳理容易

梳理容易(Combing ease)可定义为容易用梳将一束头发纤维梳理，排列平行。梳理容易与梳通过头发束所遇到的对抗阻力有关。影响梳理容易程度的单根头发的性质是头发

纤维之间和头发纤维与梳子之间的摩擦因数、头发直径、头发的刚性、静电荷存在、头发卷曲程度、头发截面积和形状、头发长度、头发粘着性。

头发刚性、直径和粘着性增加会使头发更易梳理;头发卷曲程度大,摩擦作用、长度和静电荷增加(或可带电性增加)会使头发较难梳理。

评估头发是否梳理容易可使用人工梳头,进行感观评价、定标和评分。较准确的方法是利用拉伸试验机进行定量测定(图4－1－7)。在无缠结的情况下,保持恒温和恒湿,测定将梳子拖过头发束时,头发束的阻力,比较梳理容易程度。

漂白头发、烫发和用洗涤能力强的香波洗头后,头发梳理较困难。使用护发润丝可使头发容易梳理。

(二) 头发飘拂

头发飘拂(Fly－away)主要取决于头发上静电荷的存在,其次与湿度和温度有关。在试验时,把一个通过头发的物体,如抽出梳子,头发会产生静电。带电的程度取决于梳子与头发间的压力和接触面积。测定飘拂最简单的方法是用给定的方法梳头发束,然后,测量梳后头发束的膨胀开的距离(图4－1－8)。

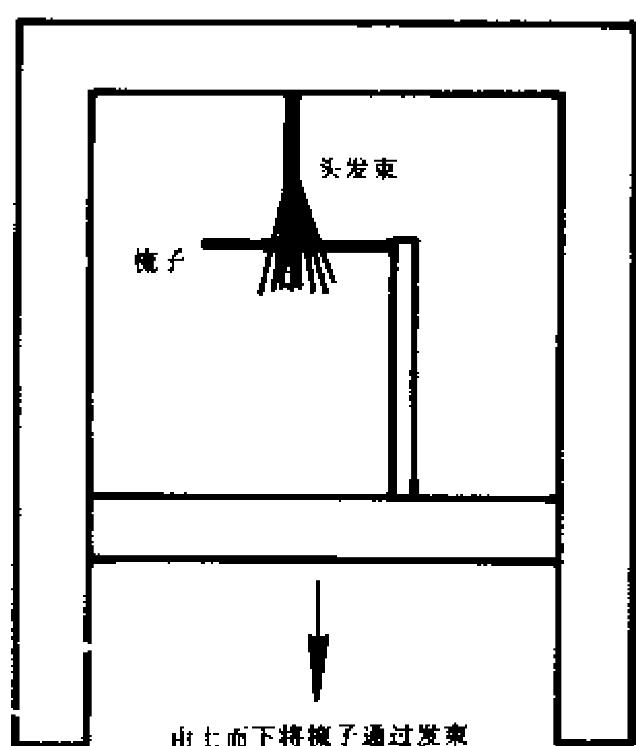


图 4－1－7 测定梳理性方法的示意图

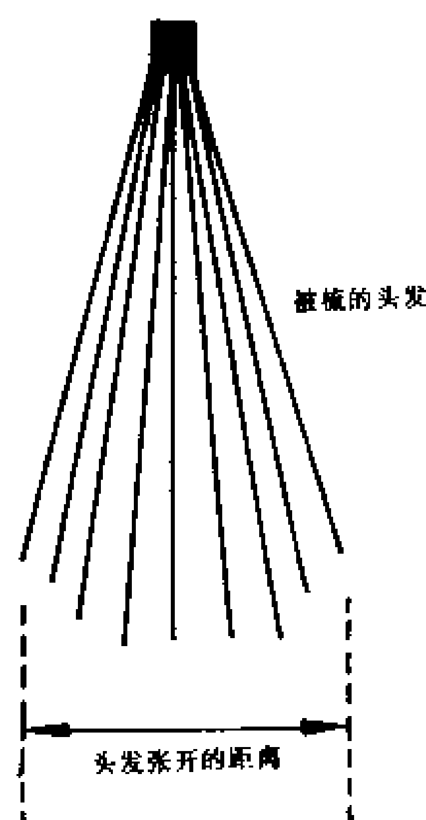


图 4－1－8 头发束飘拂测量示意图

测定头发飘拂更现代的办法是用金箔静电计测量头发带静电的程度。通过相对比较,评估飘拂程度。这些方法可用于护发产品的评价。

(三) 头束的光泽

头束的光泽(Lustre 或Hair Shine)在一定程度上取决于单根头发的光泽,但其它方面的一些复杂的因素也必须考虑。单根头发的光反射性质如图4－1－9所示。如果以头发的长轴方向作为参考平面,由于头发发干表皮鳞片与发干有一定的角度,光线由发根方向射人,人射角(按参考平面计算)θ与反射角不相等,反射角为$\theta-2\delta$(见图4－1－10)。由于头发为圆柱形或椭圆柱形,当光线由发束反射时,长轴方向光泽比头发截面方向强,在头发截面方向不规则表面的散射损失较大。

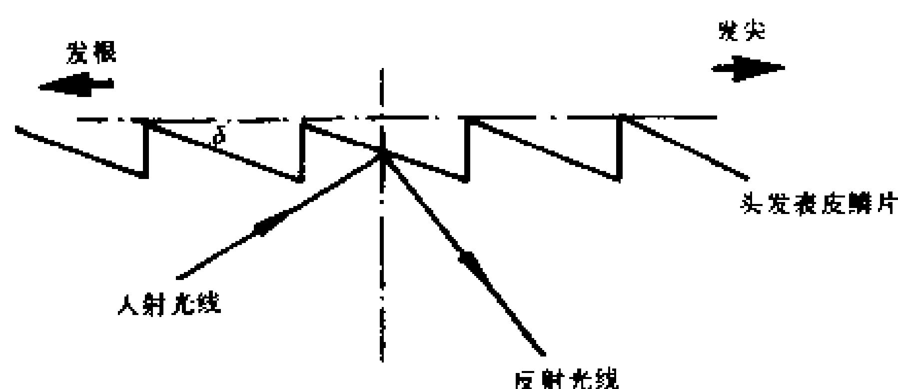


图 4－1－9 光线在头发表皮鳞片的反射

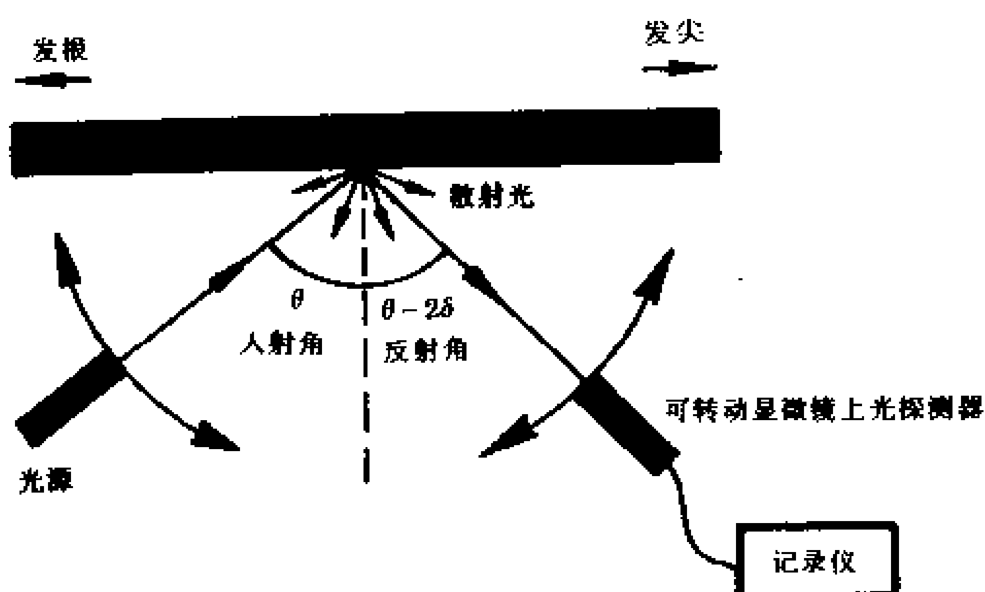


图 4－1－10 测定头发光反射的变角光度计示意图

图4－1－10为测定头发光反射变角光度计示意图。Stamm[11]等人测定由发根向发尖入射光线，入射光线与头发长轴法线夹角为30°(入射角)，测得其反射角为24°。图4－1－11反射光强度和角度关系图，图中实线为黑棕色头发的结果，虚线为金黄色头发的结果，反射光强峰值在24°。图4－1－11第二个峰为光线入射进入纤维后，经头发背面反射的光线，由

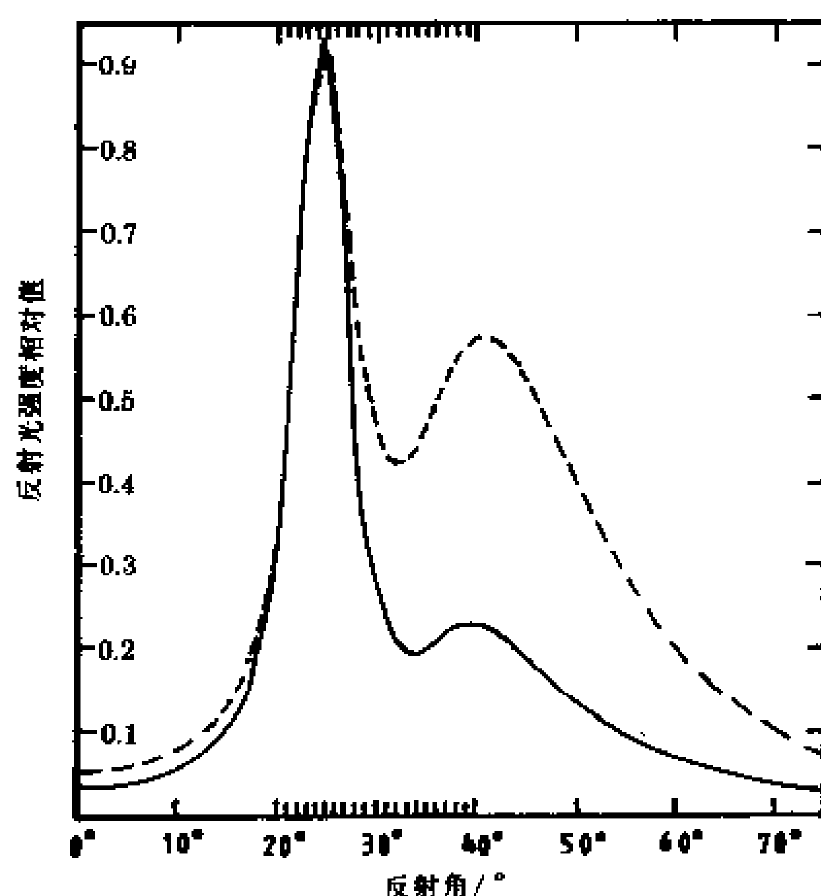


图 4－1－11 黑棕色头发(实线)和金黄色头发(虚线)光反射—散射曲线

于金黄色头发的发质对光线吸收较少，其背面反射光较强，金黄色头发第二个反射峰较强。

头发的光泽(L)可用反射光的峰值(S)和背景散射光(D)之比来度量：

$$L=\frac{S}{D}$$

另一种表示头发光泽的方法是采用对比光泽(L_c)。

$$L_c=\frac{S-D}{D}=1-\frac{D}{S}$$

对于高的反射表面，L_c 将接近1。此外，通过测量θ角和$\theta-2\delta$角，可求得表皮鳞片与发干的夹角δ。

影响头发束光泽的因素较多。头发束排列整齐，光反射峰值增高，散射减少。深颜色的头发比浅颜色头发光亮。用香波处理可降低头发的光泽。皮脂分泌，由于在头发表皮不均匀沉积，增加漫散射作用，使头发光泽减少。喷发胶的使用，降低反射光/散射光之比，特别是发胶树脂碎裂后，漫散射加强，使头发变得暗淡；但也有增加头发亮度的树脂和复配物。烫发、氧化作用和摩擦也会使头发光亮度下降。

(四) 发量感

发量感(Hair body)[1,12]是一个高度主观性的概念，一般能与头发的体积和厚度相关连。发量感在纤维工业中定义为原纤维或纤维的可压缩、柔软或坚挺的感觉，它是一种感觉的性质。考虑人的头发时，发量感可定义为发束的厚度或表观体积。其他对发量感的描述包括活力、回弹性、结构强度、坚挺性和表观体积等。

发量感与单根头发纤维性质有关，卷曲度增加、摩擦作用增加、韧性和头发直径增加会增强头发发量感；头发吸着性和线密度增加会降低头发发量感。

发量感的评估主要是感官方法，也可利用仪器测定头束被压缩所需的压力来进行评价。也可借助于纺织纤维评估的方法。

烫发会增加纤维的卷曲度和摩擦作用，漂白头发会增加纤维摩擦作用，两者均可提高发束的发量感。润丝使头发柔软，降低头发的摩擦作用，使发量感下降。香波对头发发量感的影响与香波的特性有关，清洁力高的香波除去皮脂污物，降低了头发纤维之间的粘着力。但却增加了纤维之间的摩擦力，这两种因素对发量感有相反的作用；含有水解胶原蛋白和角蛋白氨基酸的香波或护发素能明显地渗透进入头发皮质，可增强发丝，提高发质，会增强发量感。一些含有水溶性聚合物的香波、护发素和定型发胶等对改变发量感都有作用。此外，一些美容方法(如用头发吹风机、热卷发器、烫发钳)改变头发相对于头皮的角度也可提高发量感。

(五) 发型保持能力

发型保持能力(Style retention)可定义为头发定型后保持头型的能力，它与时间有关，它包括卷曲保持、波浪型保持和挺直的保持。头发发型保持能力既是单根头发的性质，也是头发束的性质。它对于烫发制品、喷发胶、调理定发剂和摩丝等产品是最重要的。

一些单根头发的性质对发束发型保持能力有影响。头发纤维的卷曲性、韧性和线密度的增加会降低发型保持能力；头发纤维摩擦作用和吸着性增加有利于发型保持。此外，湿

度和温度对发型保持也有较大的影响;某些形式的头发卷曲,有时也有利于发型的保持。有关发型保持能力的评估将在以后有关章节中讨论。

(六) 头发的梳理性

头发的梳理性(Hair manageability)可定义为将头发排列,并暂时保持该状态的能力或容易程度,不考虑对头发束的长期作用。头发的梳理性比发束其它性质更复杂,它是不能用单一方法测量就可得出结论的。

Robbins[13]等人曾提出,根据头发束的各种性质来考虑发用化妆品的特性。建议考虑三种类型的梳理性:发型造型梳理性(梳理/刷),发型保持梳理性(定型时发型保持能力)和头发飘拂的梳理性。因而,头发梳理性的评价也是根据上述三个方面分别评估后,才可作出的结论。其它化妆品的处理对头发梳理性的影响也是综合性的。

第三节 头发的防晒保护[14~16]

头发的防晒保护并不是一种全新的构想。早在1969年,专用化学品公司就已合成一种含紫外线吸收特性的成膜共聚物,用于头发的防晒保护。当时,由于工业界还未能拿出日晒损伤头发的证据,并证明其护发品的防晒效果,流行一时的头发防晒制品发展缓慢。直至90年代初,随着对紫外线引起头发损伤和头发对光降解研究的深入,使人们对头发的防晒保护又开始注意起来,消费者对这类产品的信任正在增加。发用防晒制品或兼有防晒性能的护发产品开始在市场上流行。

一、紫外线辐射和头发的化学降解

一些环境的因素都可能引起头发的损伤,这些因素包括阳光、雨、风、空气污染、海水或游泳池的化学物质等都会引起头发结构改变和化学降解。这类因素对头发的损伤称为头发的气候老化(Hair weathering)。

所有这些环境因素中危害最大的是紫外线辐射。紫外线伤害作用常与其它环境因素和化学物质引起的损害(如头发漂白、染发和烫发等)相结合。日晒对头发的伤害表现在头发干燥、拉伸强度下降、表面纹理变得粗糙、颜色和光泽损失、韧性下降和变脆等。

头发表皮对决定角蛋白纤维的物理性质起着关键的作用,而纤维内部皮质的作用较小。表皮支配头发纤维的摩擦性质,保持头发内部物质的整体性。

正常、健康头发的表皮细胞的边沿是平滑、圆型并紧贴在皮质上的。长期曝露于日光和大气的头发,头发表面的表皮细胞破裂,有时会露出内层,这样就改变了头发的机械性质。

头发曝露于紫外辐射后,发生一些光化学反应,对头发的物理和化学性质都有很大的影响。

(一) 头发退色

头发在紫外线辐射后,发生退色已被实验所证实。棕色头发退色是头发黑色素的氧化漂白的结果;黄金发的变黄退色可解释为胱氨酸、酪氨酸和色氨酸基团的降解,产生黄色和褐色的产物,也发现有组氨酸、赖氨酸和脯氨酸的降解,这是黄金发变黄的原因。

在红色和黄金色头发中占优势的类黑色素在棕发中也存在，棕发是含有浅色黑色素和较黑色的真黑素。类黑色素的含硫量较真黑色素高。据报道，在长波紫外线和可见光的辐射下真黑色素降解，有超氧化物的形成。

Dubief[16]利用福里哀转换红外光谱和透射电子显微镜研究了头发的光降解过程。实验结果证实，头发被日光或人造紫外光源辐照后，头发胞间髓质脆裂，表皮层产生缺陷，脆裂，脱开，在内层出现多孔性;皮质细胞髓质出现大量小孔，色素与皮质分离，但微纤维没有变化。

(二) 物理化学性质变化

头发长期暴露于日晒环境之下，它的吸着特性有所改变，在碱中溶解度增大，头发中胱氨酸含量减少，半胱氨酸含量增加。头发在日光照射3个月，用二硫苏糖醇还原后，提取出总蛋白质的比值实际只有未辐射时的1/8。这证实，在UV辐照作用下，角蛋白发生交联作用，使相对分子质量增大。

(三) 拉伸强度下降

头发受到紫外线的辐照后，拉伸强度下降，随着辐照时间加长，拉伸强度下降越厉害。这是由于光化学效应作用于二硫键的缘故。脱氨(基)作用、氨基酸脱羧(基)作用、氢键无序化和酪氨酸及苯丙氨酸芳香核的化学改变都会引起头发拉伸强度的下降。

(四) 自由基的作用

近年来，关于头发气候老化问题提出了自由基作用机理[17]。胱氨酸、酪氨酸、苯丙氨酸和色氨酸基团，可能还有一些多肽键吸收紫外线辐射，其结果形成自由基，然后二硫键均匀断裂。

在大气中存在湿度，水作为自由基载体存在，其结果可能发生包括羟自由基在内的自由基转移反应。沿着蛋白质主链的转移是任意的，结果导致一些类型降解产物的生成。黑色素有抑制自由基，防止自由基传播的作用，对头发有自然的光保护作用。

二、头发保护因子

Nacht[14]对二甲基对氨基苯甲酸辛酯的头发防晒保护的研究中引进了头发保护因子(Hair Protection Factor HPF)的概念。在定义SPF时，将SPF值与皮肤出现红斑最低的辐射剂量相连系;但头发受辐照后的变化较难用感观判断。Nacht利用未加保护头发与已加保护头发辐照前后头发拉伸应力—应变曲线屈服点的斜率之比来定义HPF(图4－1－12)。

$$\mathrm{HPF}=\frac{\text{未加保护头发拉伸应力－应变曲线屈服点斜率}}{\text{已加保护头发拉伸应力－应变曲线屈服点斜率}}$$

当把屈服点斜率对数的倒数负值(－1/ln斜率)对辐照时间作图，在0～3h之间，可得到一直线(图4－1－13)。如果人为的把HPF分为15级，“0”点设有3h辐照伤害最大处，“15”点设在未受辐照0小时处，可人为将测得结果定标，定出HPF值。测定HPF时，一般需要测定一组20个样品，然后，取平均值和计算标准误差。

影响HPF的因素包括防晒剂的浓度、香波的组分、头发的类型和头发事前处理的历史(如漂白和烫发等)。表4－1－11列出含不同浓度二甲基对氨基苯酸辛酯的香波对不

同处理头发HPF的影响。

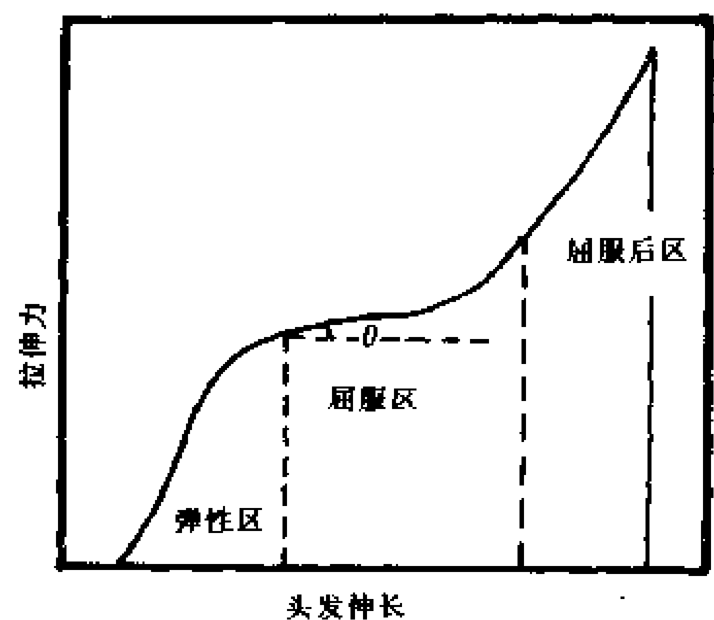


图 4－1－12　由Istron拉伸强度测试仪测得单根头发典型应力—应变曲线

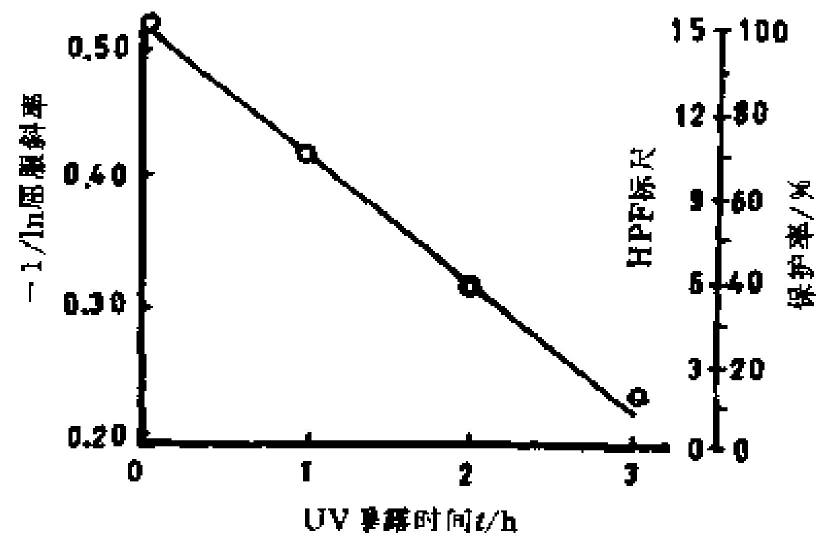


图 4－1－13　(－1/ln屈服点斜率)—辐照时间关系和HPF定标

表 4－1－11　二甲基对氨基苯甲酸辛酯浓度对不同处理的头发HPF的影响[14]

处理剂	屈服点斜率			HPF		
	未处理头发	漂白头发	烫后头发	未处理头发	漂白头发	烫后头发
香波基体	0.189±0.057	0.195±0.053	0.178±0.041	0	0	0
0.2%防晒剂*＋香波基体	0.200±0.052	0.200±0.057	0.176±0.042	4.0	4.0	0
0.5%防晒剂*＋香波基体	0.204±0.056	0.204±0.046	0.180±0.046	5.4	5.4	2.0
1.0%防晒剂*＋香波基体	0.216±0.060	0.210±0.058	0.184±0.051	9.6	10.7	6.6

* 所指防晒剂浓度为质量分数

适用于头发防晒保护的防晒剂包括[15]：二苯甲酰甲烷衍生物、二甲基对氨基苯甲酸辛酯、甲氧基肉桂酸辛酯、樟脑亚苄基硫酸铵、5－苯甲酰－4－羟基－2－甲氧基苯磺酸基异苯甲酮。此外，还有最近市售的十二烷基甲苯磺酸盐与4－二甲胺基苯酰胺基丙胺/己二醇硬脂酸酯的反应产品(Escalol HP－610)。

头发防晒保护制品以香波和护发素或润丝为主。喷剂制品由于树脂细滴有时不能形成连续膜，所以，不能对头发提供全面的保护。因此，喷剂不适用于头发的防晒保护。

参 考 文 献

〔1〕 Robbins, C. R., Chemical and Physical Behavior of Human Hair, 2nd Ed., Springs－Verlag, New York, 1988

〔2〕 Knowlton, J. K. et al, Handbook of Cosmetic Science and Technology, lst Ed., Elsevier Advanced Technology, Oxford, 1993, pp.201～220

〔3〕 Wilkinson, J. B. et al, Harry's Cosmeticology, 7th Ed. George Godwin, London, 1983, pp.396～426

〔4〕 Bradury, J. H. et al, Nature, 210, 1333(1966)

〔5〕 Wolfram, L. et al, J. Soc. Cosmet. Chem. 22, 839(1971)
〔6〕 Swift, J. et al, J. Soc. Cosmet. Chem. 25, 13(1974)
〔7〕 Robbins, C. R. et al, Textile Res. J. 40, 891(1970)
〔8〕 Rigers, G. E., In The Epidermis, Montagna et al, (Eds) Academic Press, New York, 1964, pp.202
〔9〕 Schwartz, A. et al, J. Soc. Cosmet. Chem. 14, 455(1963)
〔10〕 Scott, G.V. et al, J. Soc. Cosmet. Chem. 31,179(1980)
〔11〕 Stamm, R.F.et al, J. Soc. Cosmet. Chem. 28,571(1977)
〔12〕 黄汉生译,《妇女发量感降低的护理》,见《日用化学工业译丛》,1994(3),34～37页。
〔13〕 Robbins, C.R., et al, J. Soc. Cosmet. Chem. 37,489(1986)
〔14〕 Nacht, S., Sunscreens and Hair, Cosmetics & Toiletries, Vol. 105, No.12, 55～60(1990)
〔15〕 Georgalas, A., Photoprotection for Hair, Cosmetics & Toiletries, Vol.108, No.3, 75～79(1993)
〔16〕 Dubief,C., Experiments with Hair Photodegradation, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.10, 95～102 (1992)
〔17〕 Tolgyesi, E., Weathering of hair, Cosmetics & Toiletries, Vol.98, No.10, 29～33(1983)

第二章 洗发用品

洗发用品已成为人类日常生活中的必需品。直至30年代中期，人们只使用肥皂洗头，到40年代中期，开始出现以表面活性剂为基质的浆状的洗发用品(如洗发膏)，50年代开始，液体洗发用品已较流行，这类洗发液称为香波(Shampoo)。现今也常把洗发用品统称为香波。

香波是一种主要的发用化妆品。根据Allert－Culver's公司的统计，1992年，美国的护发品市场零售总额达41亿美元，其中香波为15亿美元，调理剂为7亿美元;1993年，香波为15.8亿美元，调理剂为8.6亿美元。按Datamonitor[1]报告，1992年，英国护发用品市场零售额为6.42亿英镑，其中香波为2.18亿英镑，约占34%。1988至1992年间，英国的香波销售额平均增长率为9.43%，居护发制品的首位。在一些发达国家中，香波约占护发制品销售额的30%～40%，在发展中国家约占40%～50%。

第一节 香波概述[2～7]

一、香波的功能和分类

香波是洗发用品，早期的香波主要的功能是头发和头皮的清洁剂。随着香波配方和工艺的发展，今天的香波实际上是一种化妆品性质的头发和头皮的清洁剂，它不但能清除头发的污垢和头皮屑，而且，赋予头发良好的梳理性，使头发不飘拂，并留下柔软和润滑的感觉。

在正常情况下，头皮分泌的皮脂，可滋润头发、保持发丝的光泽和柔软，但洗发2～3天后，皮脂与尘埃混合并为细菌所感染，皮脂氧化造成酸败，头皮出现瘙痒等不适感觉。严重的情况时，毛根松驰，甚至引起脱发等美容上难以弥补的缺陷。头发的清洁卫生是头发护理的第一步。一般情况下，4～6天洗头一次较为合适，每周最合适洗头次数随人的体质、生活和工作的环境、空气污染程度以及户外活动的时间进行适当的调节。由于环境污染日益严重，使用头发定型和其它发类化妆品引起的残留物，生活方式和卫生习惯的改变，淋浴习惯流行，洗发频度加密。据L'Oreal公司Vierra的统计[8]，美国人平均每周洗头次数为5.3次/周，有些人甚至每天多于1次，因而，对香波的性能的要求也发生较大的变化，除要求适度的清洁能力外，更加着重于调理作用。

Barker[7]提出理想香波应具备的主要功能如下:

① 有良好的发泡性能，即使在头皮和污物存在下，也能产生致密和丰富的泡沫。

② 有适度清洁洗涤能力，可除去头发上的沉积物和头皮，但又不会过度脱脂和造成头发干涩。

③ 容易从头发清洗干净。

④ 湿梳阻力最小。

⑤ 头发干后梳理性好，并无不愉快气味。

⑥ 各种调理剂和添加剂(如抗静电剂、调理剂、体感增加剂和活性物)的沉积适度，不会产生可见或明显的残留物。

⑦ 对眼睛、头发和头皮无刺激和无毒、或刺激性和毒性很低，可安全使用。

⑧ 经济成本适合，原料来源有保障，易于制造。

⑨ 各种功能(如清洁能力、调理性和溶解度等)不因水质变化、酸碱的不同和不同典型的头发有明显的变化。

当然，要全面达到上述的要求是较困难和复杂的，有些因素是相互矛盾的，只能根据产品的档次、市场的需要和消费者的要求作综合的平衡。

Kintish[8]和SPC编辑部[9,10]评述当前发用化妆品的发展趋势认为：香波产品作用温和、多功能和专用的香波，用于各种类型的头发，可满足各种消费者的需要。使用的调理剂由传统赋脂剂、阳离子聚合物、二甲基硅氧烷及其衍生物，开始发展到一些具有活性的添加剂，如原维生素B_5(泛醇)、神经酰胺、胶原蛋白、麦蛋白、燕麦多糖和脂质体等。二合一香波销售已开始平缓，香波和护发素又重新受到重视。根据Taylor Nelson AGB'S个人护理品专家组研究结果[10]表明，所有二合一香波使用者中，50%还每周使用一次护发素，只有58%的使用者利用二合一香波作为头发调理剂。近年来，还出现供每天洗头用的调理香波(称Daily and Daily或Daily Repair)，防止因每天洗头对头发引起的损伤。

市售的香波种类繁多，名称也是多种多样，功能多样化，较难精确地进行分类。按香波的剂型进行分类，香波可分为：透明香波、膏状或浆状香波、乳液或珠光香波、凝胶状香波、气雾剂型香波和粉末状香波。

按香波的功能和使用对象进行分类、香波可分为：通用型香波、调理香波、二合一香波、儿童用香波、药效型香波(包括去头屑、止痒、祛臭、杀菌等)、专用香波(如定型、染发、电烫和漂白后用香波)。此外，一些厂家将一个牌号的香波按照头发的类型分为干性头发用、油性头发用和中性头发用的香波。也有分为软柔发质、硬性发质和普通发质用的香波。

二、香波的配方组成[7,11~14]

香波有各种各样的剂型，市售的香波主要为液态香波(透明或珠光)。大多数液态香波有表4－2－1所示的组成。表中所列的结构成分不是任何一种香波都必须具有的成分，其中表面活性剂、稳泡剂、调理剂、防腐剂和香精是基本成分，其它成分则取决于消费者的需要、配方设计的要求和成本的经济性，可作不同的选择。

表 4-2-1　　液态香波的配方组成

结构成分	主要功能	含量范围w/%
主要表面活性剂	清洁作用，起泡作用	10~20
辅助表面活性剂	降低刺激性，稳泡作用，调理作用，粘度调节	3-1
增稠剂和分散稳定剂	调理粘度，改善外观和体质	0.2~5
稳泡和增泡剂	稳泡和增泡作用，调节泡沫结构和外观	1~5

续表

结构成分	主要功能	含量范围w/%
调理剂	调理作用(柔软、抗静电、定型、光泽)	0.5~3
珠光剂或乳白剂	赋予珠光和乳白外观	2~5
防腐剂	抑制微生物生长	适量
螯合剂	络合钙、镁和其它金属离子，抗硬水作用，防止变色，对防腐剂有增效作用	0.1~0.5
稳定剂：抗氧化剂	防止不饱和组分氧化，产生酸败	0.1~0.2
紫外线吸收剂	防止紫外线引起产品变化和氧化	适量
着色剂	赋予产品颜色，改变外观	适量
酸度调节剂或缓冲剂	调节pH值	适量
香精	赋香	0.1~0.5
稀释剂	稀释作用，作为基体，一般为去离子水	适量
各种功能添加剂（去头皮剂、杀菌剂、动植物提取物、各种药物）	赋予香波各种特定的功能(详见第一篇有关部分)	适量

第二节　香波用的表面活性剂[15~18]

香波用的主要表面活性剂的作用是通过洗涤过程赋予香波清洁作用。这类表面活性剂种类较多，但主要为阴离子表面活性剂，皂基已很少使用。目前，最常用的香波主要表面活性剂为月桂醇硫酸酯盐类(简称AS或SLS)和月桂醇醚硫酸酯盐类(简称SLES或AES)，有时为两者的混合物。

辅助的表面活性剂的作用是稳泡或增泡和减轻主要表面活性剂的刺激作用，也可在电解质增稠剂存在和不存在时，增加产品的粘度。辅助表面活性剂主要为非离子表面活性剂和两性表面活性剂。

一、选择香波用的表面活性剂

表面活性剂种类很多，性质各异，在配方设计时应考虑到各方面的因素，以满足市场竞争和消费者的需要。

① 经济成本。在配方设计时，首先应考虑产品的档次和销售对象，以确定最高允许的原料成本。

② 泡沫的高度和泡沫的组织结构。

③ 去污能力。

④ 对皮肤和眼睛的刺激作用。

⑤ 处理和混合工艺方便可行。

⑥ 与其它原料的配伍性。

⑦ 颜色。

⑧ 气味。

⑨ 纯度。

⑩ 生物可降解性。

二、香波中表面活性剂使用频度

Fox[11,12]根据市售香波所用的表面活性剂使用的情况，总结了各种表面活性剂在香波中的使用频度(表4－2－2)。

表 4-2-2　　香波中各种表面活性剂使用频度[11]

表面活性剂	使用频度/%	表面活性剂	使用频度/%
月桂醇醚硫酸酯钠盐(SLES)	28.5	椰子油基水解动物蛋白三乙醇胺盐	1.5
月桂醇硫酸酯钠盐(SLS)	27.5	N-(异硬脂酰胺乙撑基)-N-(2-羟乙基)-β-氨基丙酸盐	1.0
月桂醇硫酸酯三乙醇胺盐(TEALS)	25.0	十四烷醇醚硫酸酯铵盐	1.0
月桂醇硫酸酯铵盐	22.5	C_{12-15}醇硫酸酯钠盐	1.0
椰子油酰胺基丙基甜菜碱	13.5	椰子油基酰胺基丙基磺酸基甜菜碱	1.0
N-(椰子酰胺乙撑基)-N-(2-羟乙基)-羧甲基-甘氨酸钠/氨基丙酸钠	12.5	月桂酸三乙醇胺	1.0
C_{14-16}-α-烯基磺酸酯钠盐(AOS)	8.5	亚油酸二乙醇胺	1.0
月桂醇硫酸酯二乙醇胺盐	6.0	油酸三乙醇胺	1.0
月桂醇醚硫酸酯铵盐	5.5	椰子油酸三乙醇胺	1.0
吐温-20	5.0	硬脂酸钠	1.0
壬基酚醚-9～15	5.0	甲基椰子油酰牛磺酸钠	1.0
十二烷基苯磺酸三乙醇胺	4.0	椰子油酰羟乙磺酸钠	0.5
月桂基氨基丙酸二乙醇胺盐或钠盐	4.0	月桂酰肌氨酸	0.5
十四醇醚硫酸酯钠盐	4.0	椰子油酰肌氨酸钠	0.5
椰子油基甜菜碱	3.0	单月桂酰胺MEA磺基琥珀酸二钠	0.5
单油酰胺基磺基琥珀酸酯二钠盐	3.0	单椰子油酰胺磺基琥珀酸二钠	0.5
椰子油酰肌氨酸	2.0	硬脂酸三乙醇胺	0.5
单油酰胺MEA磺基琥珀酸酯二钠盐	2.0	肉豆蔻酸异丙醇胺	0.5
月桂基胺基二丙酸钠盐	2.0	椰子油酸钾	0.5
月桂醇醚硫酸酯二乙醇胺	2.0	玉米油酸钾	0.5
十六醇硫酸酯钠盐	2.0	亚麻油酸钾	0.5
N-(月桂酰胺乙撑基)-N-(2-羟乙基)-羧甲基-甘氨酸钠/氨基丙酸钠	2.0	棕榈酸钠	0.5
		月桂酰水解动物蛋白钠盐/三乙醇胺盐	0.5

续表

表面活性剂	使用频度/%	表面活性剂	使用频度/%
十三烷醇醚羧酸酯	2.0	十一烯酰水解动物蛋白钾盐	0.5
聚醚(Poloxamer 182/238)	1.5	月桂酰谷氨酸钠	0.5
月桂酰肌氨酸钠	1.5	椰子油酰胺基两性甘氨酸盐	0.5
单油酰胺PEG－2磺基琥珀酸二钠	1.5	月桂基酰胺基两性甘氨酸盐	0.5
单月桂基磺基琥珀酸二钠	1.5	月桂醇醚－12硫酸酯钠盐	0.5
椰子油基水解动物蛋白钾盐	1.5	油酸脂基甜菜碱	0.5

注：大多数香波都会有两种或两种以上表面活性剂，表中数字是单一表面活性剂使用频度

从表4－2－2所列出的使用频度可看出，现今，香波使用的主要表面活性剂仍然是月桂醇硫酸酯盐类(SLS)和月桂醇醚硫酸酯盐类(SLES)或两者的复配物。添加一些两性的表面活性剂和一些作用温和的阴离子表面活性剂，以降低其刺激性。

三、一些表面活性剂的起泡性质

第二篇第五章已讨论了一些表面活性剂的起泡性质。实际上，香波配方大多数为复配组分，此外，由于测定方法和测定时使用的浓度不同，文献所列的数据只能作为选择表面活性剂时的相对比较(表4－2－3、表4－2－4)。

表 4-2-3　　一些表面活性剂的起泡性质(泡沫体积)[19]

表面活性剂(w=0.2%)	初起时体积 V/ml	2min后体积 V/ml
SLS	975	765
AOS	930	755
SLES	1030	830
月桂酰肌氨酸钠	330	230
十三烷醇醚－15	620	480
壬基酚醚－9	560	455
吐温－80	230	100
聚醚(Poloxamer 237)	150	50(估计)
油基甜菜碱	500	385
椰子油基甜菜碱	860	705

注：用Bacon法测定

表 4-2-4　　SLS、SLES和一些两性表面活性剂起泡性质的比较[7]

表面活性剂	比较起泡性质	
	泡沫高度 h/ml	3.5min时泄漏液体积 V/ml
SLS	300	125
SLES(2EO)	325	120

续表

表面活性剂	比较起泡性质	
	泡沫高度h/ml	3.5min时泄漏液体积V/ml
LS铵盐	315	120
LS三乙醇胺盐	315	115
椰子油酰胺基丙基甜菜碱	300	125
椰子油基甜菜碱	260	135
椰子油酰胺基两性甘氨酸盐	250	135

注：测定温度为29°C±1°C，p=10%产品水溶液，取4g，加水144g，水的硬度为50×10^{-6}，在Osterizer型混合器测定。泄漏液体积由泡沫/溶液界面位置确定

四、一些表面活性剂的安全性评价

第一篇第三章讨论各种表面活性剂时，大多数情况下都已提及其安全性。评价化妆品及其原料安全性的方法分为活体评价法(in viro)和体外评价法(in vitro)[20]。活体评价法分为：以人为对象的评价和以动物为对象的评价法。体外评价法则分为生化评价法、细胞学评价法和物理化学评价法。活体试验法中，积累数据较多的是动物试验法(Draize法)和人体斑贴试验。体外试验法中，较简便的是玉米醇溶蛋白试验法(Zein test)[21]。近年来，低刺激性表面活性剂的开发研究发展较快，也积累了一些临床试验的结果(表4－2－5～4－2－7)。

表 4－2－5　　一些表面活性剂Draize刺激性试验结果[20]

表面活性剂	Draize值(24h)	
	皮肤一次刺激	眼粘膜刺激
烷基硫酸酯盐	6.5	16.0
月桂酸钠	3.0	11.3
月桂醇醚硫酸酯钠盐	3.5	5.0
椰油酰谷氨酸三乙醇胺盐	1.5	0
月桂酰基谷氨酸钠	2.8	4.0
椰油酰基甲基牛磺酸钠	2.5	14.5
单月桂基磷酸酯钠盐	3.3	12.7
椰油酸酯基乙磺酸钠	2.3	—

注：试验液浓度质量分数为5%

表 4－2－6　　一些高泡阴离子表面活性剂、增泡剂和温和表面活性剂一次皮肤刺激得分比较(w=15.0%活性物)[22]

表面活性剂	一次皮肤刺激得分	表面活性剂	一次皮肤刺激得分
$C_{14-16}\alpha$－烯基磺酸钠(AOS)	5.5	椰油酰胺MIPA磺基琥珀酸二钠	1.8
月桂基硫酸酯钠盐(SLS)	5.0	麦芽胚油酰胺PEG－2磺基琥珀酸二钠	1.7
月桂醇醚硫酸酯钠盐(SLES),3EO	4.5	油酰胺PEG－2磺基琥珀酸二钠	1.6
椰油酰胺丙胺氧化物	4.8	月桂醇醚磺基琥珀酸二钠	1.6
月桂酰胺DEA	3.6	椰子油酰胺基两性甘氨酸盐	1.3
椰油酰胺基丙基甜菜碱	3.7	油酰胺MEA磺基琥珀酸二钠	0.9
椰油酰基肌氨酸钠	2.6	二甲基硅氧烷－聚醚磺基琥珀酸二钠	0.1
油酰胺MIPA磺基琥珀酸二钠	2.2		

表 4-2-7　一些表面活性剂刺激性试验Zein值[21](活性物w=10%)

表面活性剂	Zein值	表面活性剂	Zein值
十二烷基苯磺酸钠	613	甲基葡糖倍半月桂酸酯	18
月桂醇硫酸酯钠盐	550	椰子油酸蔗糖酯	18
月桂醇醚硫酸酯钠盐	307	甲基葡糖倍半硬脂酸酯	17
十二烷基苯磺酸	340	亚麻油酸蔗糖酯	15
水解蛋白	97	肉豆蔻酸/月桂酸葡糖蜜亚胺酯	16
椰油基酰胺丙基甜菜碱	99	月桂酸葡糖蜜亚胺酯	17
月桂酸蔗糖酯	19	水	3.5

注: Zein值>400为刺激性大,Zein值200~400低刺激性,Zein值<200无刺激作用

五、SLS和SLES系列的特性和配伍性能

月桂醇硫酸酯盐类和月桂醇醚硫酸酯盐类是目前市售香波最主要的表面活性剂。其特性和配伍性能对配方设计是很重要的。

(一) 月桂醇硫酸酯和月桂醇硫酸酯盐类的特性比较。

月桂醇硫酸酯钠盐主要优点是可溶于水、高泡、良好的清洁性能和耐硬水性能,市售产品为纯的制品(w>95%)。它的缺点是有一定刺激性,同时,由于它在酸性介质中不稳定,倾向于水解,因而,不能在pH值低于4.5时使用。月桂醇硫酸酯铵盐(ALS)具有SLS所有优点,而且作用较温和,在头发上留下较好的调理性,配方的pH值必须保持在6.5以下,较高pH值会释放出氨,特别是夏天,炎热的季节更显突出。近年来,市售月桂醇硫酸酯镁盐,具有钠盐的优点,但温和性有较大的改进,其缺点是售价较高,需要添加氯化镁增稠。月桂醇硫酸酯三乙醇胺盐(TLS)的缺点是增稠较困难,颜色稳定性较差。月桂醇硫酸酯二乙醇胺盐曾在美国广泛使用,后因担心由二乙醇胺产生亚硝胺,故使用量很快地下降。相反,月桂醇硫酸酯单乙醇胺盐(MLS)是欧洲十分流行的香波用主要表面活性剂;但在美国使用较少。MLS容易增稠,一般不会变色。SLS系列性质的比较见表4-2-8。

表 4-2-8　不同阳离子对月桂醇硫酸酯盐类物理性质的影响

	SLS	ALS		MLS	TLS
溶解度	————	————	增加	————	————→
粘度	←————	————	增加	————	————
增稠容易程度	←————	————	增加	————	————
稳定pH值	>4.5	4.5~6.5		4.5~6.5	4.5~6.5

月桂醇醚硫酸酯钠盐(2EO)[SLE(2)S]是现今最流行的香波用主要表面活性剂,此外,还有含3摩尔乙氧基的盐SLE(3)S。SLES有良好起泡性能和清洁能力,比SLS更易溶于水,与其他表面活性剂和添加剂配伍性更好,对皮肤作用较SLS温和。SLES和SLS一样不能在pH<4.5时使用。现今,也有市售月桂醇醚硫酸酯镁盐出售,它对皮肤作用温和,但售价较高。SLS和SLES性质比较见表4-2-9。

表 4-2-9　　SLS和SLES性质比较

性　质	SLS	SLE(2)S	SLE(3)S
闪泡	中等	良好	良好
泡沫结构	致密、膏状	粗、疏松	粗、疏松
洗涤作用	←————	增加	————
溶解度	————	增加	————→
刺激性	←————	增加	————

(二) 配伍性能

大多数香波都不是单一表面活性剂的体系，因而，组分的配伍性能是配方稳定性和功能关键的因素之一。配伍性能包括：阴离子表面活性剂之间的配伍，阴离子与两性表面活性剂的配伍，阴离子表面活性剂与阳离子表面活性剂或阳离子聚合物的配伍，其它添加剂的配伍问题。配伍性能与组分性质、浓度、介质pH值、盐浓度，以及添加的顺序有关，配伍性能是较复杂的问题。配伍性能对产品的外观、粘度、流变性质，特别是稳定性有很大的影响，有时会成为产品成败的关键。

1. 两种表面活性剂体系的使用频度

两种表面活性剂体系的使用频度见表4－2－10。

表 4-2-10　　两种表面活性剂体系的使用频度[11]

表面活性剂体系	使用频度/%	表面活性剂体系	使用频度/%
月桂基硫酸酯铵盐 月桂基硫酸酯钠盐	12.0	椰油酰胺丙基甜菜碱 月桂基硫酸酯二乙醇胺盐	2.4
椰子油酰胺两性甘氨酸/丙酸盐 月桂醇醚硫酸酯钠盐	8.4	月桂基硫酸酯钠盐 月桂基亚氨基二丙酸钠盐	2.4
月桂醇醚硫酸酯钠盐 月桂基硫酸酯钠盐	7.2	C_{14-16}－α－烯基磺酸钠 单油酰胺单乙醇胺磺基琥珀酸钠	2.4
月桂醇醚硫酸酯钠盐 月桂基硫酸酯三乙醇胺盐	7.2	C_{14-16}－α－烯基磺酸钠 月桂基硫酸酯三乙醇胺盐	2.4
单油酰胺磺基琥珀酸二钠 月桂醇醚硫酸酯钠盐	6.0	月桂基硫酸酯铵盐 椰油酰胺两性甘氨酸/丙酸盐	1.2
月桂基硫酸酯铵盐 椰油酰胺丙基甜菜碱	4.8	椰油酰胺两性甘氨酸/丙酸盐 月桂基硫酸酯二乙醇胺盐	1.2
C_{14-16}－α－烯基磺酸钠 椰油酰胺丙基甜菜碱	4.8	月桂醇醚硫酸酯铵盐 月桂基硫酸酯钠盐	1.2
椰油酰胺丙基甜菜碱 月桂基硫酸酯三乙醇胺盐	4.8	月桂基硫酸酯铵盐 月桂醇醚硫酸酯钠盐	1.2
C_{14-16}－α－烯基磺酸钠 十二烷基磺酸三乙醇胺盐	4.8	月桂基硫酸酯铵盐 月桂酰肌氨酸钠	1.2
月桂基硫酸酯铵盐 月桂醇醚硫酸酯铵盐	3.6	月桂基硫酸酯铵盐 单椰油酰胺MIPA磺基琥珀酸二钠	1.2

续表

表面活性剂体系	使用频度/%	表面活性剂体系	使用频度/%
[椰油酰胺两性甘氨酸/丙酸盐 十四醇醚硫酸酯钠盐]	2.4	[椰油酰胺两性甘氨酸/丙酸盐 月桂基硫酸酯三乙醇胺盐]	1.2
[月桂基硫酸酯铵盐 椰油酰基肌氨酸]	2.4	[椰油酰胺内基甜菜碱 月桂醇醚硫酸酯钠盐]	1.2

2. SLS和SLES与一些低刺激性表面活性剂的复配体系

(1) SLS和SLES/磺基琥珀酸酯盐类体系[22]

磺基琥珀酸酯盐类表面活性剂是80年代中期开始在美国较广泛使用的温和和价廉的表面活性剂。我国近年来也较广泛应用于香波和浴剂中。磺基琥珀酸酯盐类对SLS和SLES的刺激性和起泡性能的影响见表4－2－11和图4－2－1～4－2－3。

表 4-2-11　月桂醇醚磺基琥珀酸酯二钠盐与SLES复配对泡沫高度的影响(总活性物含量$w=15\%$)[22]

SLES质量分数w/%	月桂醇醚磺基琥珀酸酯二钠盐质量分数w/%	泡沫高度h/mm
100	—	450
75	25	440
50	50	430
25	75	420
—	100	350

磺基琥珀酸酯盐类包括：月桂醇醚磺基琥珀酸酯二钠盐、油酰胺单乙醇胺磺基琥珀酸二钠盐、二甲基硅氧烷磺基琥珀酸酯二钠盐、天然脂质磺基琥珀酸酯二钠盐、月桂基磺基琥珀酸酯二钠盐和麦芽胚油磺基琥珀酸酯盐类等。

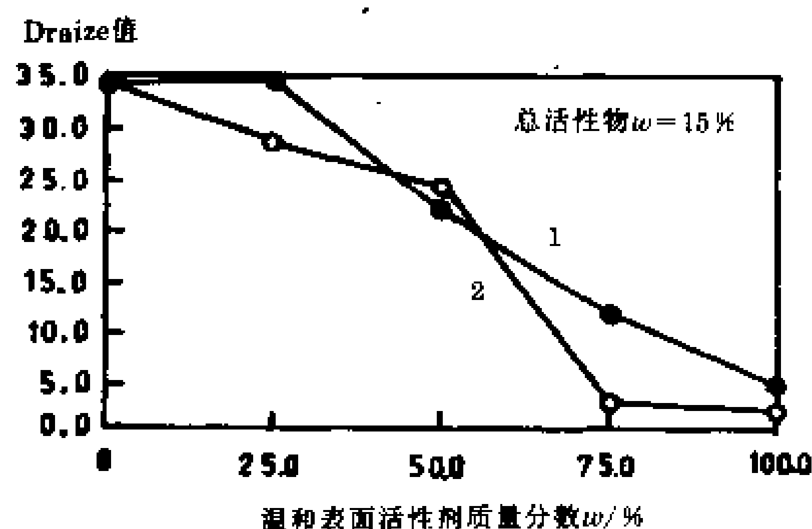


图 4－2－1　SLES/温和表面活性剂体系的眼睛刺激性Draize值与表面活性剂质量分数的关系图

1—椰油酰胺两性甘氨酸盐

2—油酰胺MEA磺基琥珀酸二钠

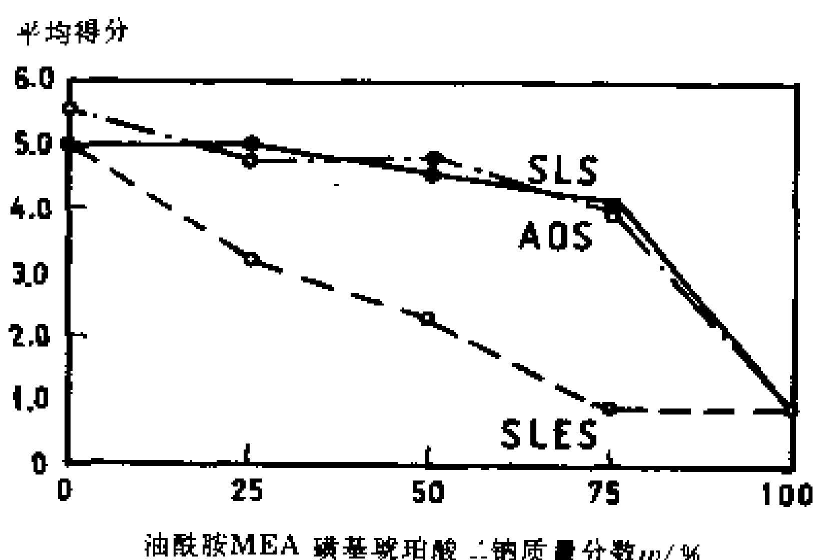


图 4－2－2　磺基琥珀酸酯盐类对SLES、SLS和AOS皮肤刺激性平均得分的影响

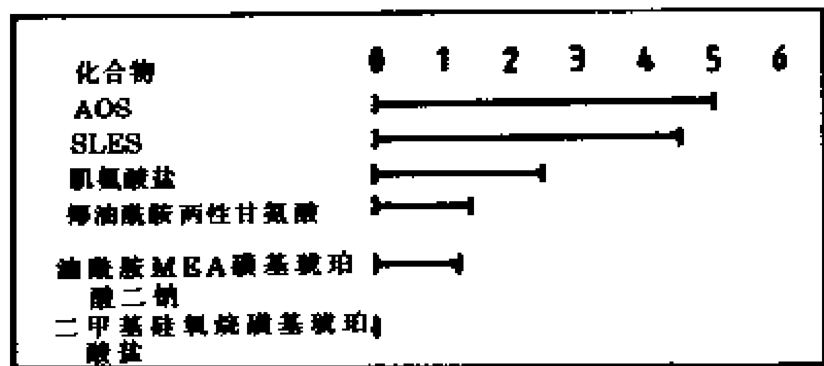


图 4-2-3　磺基琥珀酸酯盐类与其他表面活性剂 -次刺激性(1.0~5.0)
比较(活性物浓度w=15%)

从经济成本看，磺基琥珀酸酯盐类也是较合适的(表4-2-12)，因此，这类复配体系是很有发展前途的。

表 4-2-12　　一些表面活性剂成本的比较[22]

表面活性剂	相对经济成本
月桂酰肌氨酸钠	1.8
椰油酰胺两性二乙酸盐	1.4
月桂基硫酸酯钠盐	1.0
油酰胺单乙醇胺磺基琥珀酸酯二钠盐	1.0
月桂醇醚硫酸酯钠盐	0.7
α-烯基磺酸钠	0.7

(2) 蔗糖酯和葡萄糖酯/SLS、SLES和AOS体系

蔗糖酯和葡萄糖酯是作用温和、安全性高和多功能的表面活性剂，它们与其他表面活性剂复配可降低其刺激性(表4-2-13~4-2-16)。

表 4-2-13　　一些蔗糖酯和葡萄糖酯一次眼睛刺激Draize值

表面活性剂	活性物质量分数w/%	Draize值
SLES	10	22.6
椰油酰胺基丙基甜菜碱(CAPB)	10	16.2
SLS	10	23.7
蓖麻酸蔗糖酯(SR80)	100	1.2
椰子油酸蔗糖酯(SC87)	25	0.3
月桂酸蔗糖酯(SL87)	25	0.8
硬脂酸蔗糖酯(SS141)	100	0.6
甲基蔗糖倍半硬脂酸酯(MGS114)	10	0.4
甲基蔗糖倍半月桂酸酯(MGL515)	10	0.4
葡糖蜜亚胺月桂酸/肉豆蔻酸酯(GMD129)	10	16.8

表 4-2-14 SLES与蔗糖酯和葡糖酯复配体系一次眼睛刺激Draize值

复配体系	Draize值[②]
SLES	15.8
SLES+SC87	0.4
SLES+SL87	3.9
SLES+SC65[①]	5.7
SLES+GMD129	4.4
SLES+GMD212[①]	7.5

注: ①SC65为月桂酸蔗糖酯，GMD212为葡糖蜜亚胺月桂酸酯
②总活性物质量分数为50%，其中SLES为4.25%，蔗糖酯或葡糖酯为0.75%

表 4-2-15 SLS和磺基琥珀酸酯(SUCC)/蔗糖酯和葡糖酯复配体系眼睛一次刺激Draize值

复配体系	Draize值
SLS+SUCC	34.2
SLS+SUCC+MGS114	7.0
SLS+SUCC+SC65	2.7
SLS+SUCC+MGL515	2.6
SLS+SUCC+GMD12	9.0
SLS+SUCC+GMD129	8.0
SLS+SUCC+SL87	8.0

注: 总活性物质量分数为5.0%，其中SLS+SUCC为4.25%

表 4-2-16 AOS/蔗糖酯和葡糖酯复配体系眼睛一次刺激Draize值

复配体系	Draize值
AOS	27.1
AOS+SC87	5.7
AOS+SC65	10.2
AOS+SL87	10.5
AOS+GMD12	12.6
AOS+MGL	14.6

注: 说明与表4 2-15相同

(3) SLS和SLES系列/两性表面活性剂复配体系[7]

SLS和SLES常与一些两性表面活性剂复配，对复配体系的起泡性能和粘度都有较大的影响。这些常用的两性表面活性剂包括椰油酰胺丙基甜菜碱、椰子油基甜菜碱和椰油酰胺两性甘氨酸盐(表4－2－17～4－2－25)。

表 4-2-17　　TEALS/两性表面活性剂复配体系起泡性能

两性表面活性剂	两性表面活性剂质量分数w/%[1]				
	10	25	50	75	90
椰油酰胺丙基甜菜碱	350/100[2]	325/110	350/110	300/115	300/120
椰油基甜菜碱	300/140	270/130	不配伍	250/130	250/110
椰油酰胺两性甘氨酸盐	315/115	295/120	275/130	275/135	265/135

注: ①表面活性剂总质量分数为10%,两性表面活性剂质量分数为占表面活性剂的质量分数

② 测定方法与表4-2-4相同,泡沫高度/ml,指3.5min时泄漏液体积(ml)

表 4-2-18　　TEALES/两性表面活性剂复配体系起泡性能

两性表面活性剂	两性表面活性剂质量分数w/%				
	10	25	50	75	90
椰油酰胺丙基甜菜碱	450/75	420/90	345/110	330/110	325/115
椰油基甜菜碱	390/100	360/105	不配伍	不配伍	250/110
椰油酰胺两性甘氨酸盐	405/85	355/100	205/115	205/145	255/130

注: 说明见表4-2-17

表 4-2-19　　SLE—2S/两性表面活性剂复配体系起泡作用

两性表面活性剂	两性表面活性剂质量分数w/%				
	10	25	50	75	90
椰油酰胺丙基甜菜碱	350/110	350/110	325/115	300/125	300/125
椰油基甜菜碱	325/115	275/135	250/140	265/135	250/135
椰油酰胺两性甘氨酸盐	310/125	295/125	275/130	295/135	270/135

注: 说明见表4-2-17

表 4-2-20　　ALS/两性表面活性剂复配体系起泡作用

两性表面活性剂	两性表面活性剂质量分数w/%				
	10	25	50	75	90
椰油酰胺丙基甜菜碱	375/90	275/85	300/115	300/100	300/125
椰油基甜菜碱	390/110	350/105	不配伍	不配伍	245/135
椰油酰胺两性甘氨酸	375/100	350/105	350/115	290/130	275/125

注: 说明见表4-2-17

表 4-2-21　　起泡协同作用最佳配比

两性表面活性剂	两性表面活性剂质量分数w/%				
	10	25	50	75	90
椰油酰胺丙基甜菜碱	450/75	420/90	345/110	330/110	325/115
	SLS	SLS	SLS	SLS	SLS
椰油基甜菜碱	390/100	360/105	250/140	265/135	250/110
	SLS/ALS	SLS	SLES	SLES	SLS/TEALS
椰油酰胺两性甘氨酸	405/85	355/100	350/115	290/130	275/125
	SLS	SLS	ALS	ALS	ALS

注: 说明见表4-2-17

表 4-2-22　　TEALS/两性表面活性剂复配体系的粘度变化

两性表面活性剂	两性表面活性剂质量分数w/%				
	10	25	50	75	90
椰油酰胺丙基甜菜碱	<100	<100	20,000	400	<100
椰油基甜菜碱	<100	500	不配伍	350	<100
椰油酰胺两性甘氨酸	<100	<100	23,000	17,000	<100

注：原文粘度单位为cP，1cP=1/1000 Pa·s(SI单位)；总含量质量分数为10%水溶液

表 4-2-23　　SLES/两性表面活性剂复配体系的粘度变化

两性表面活性剂	两性表面活性剂质量分数w/%				
	10	25	50	75	90
椰油酰胺丙基甜菜碱	<100	200	19,000	200	<100
椰油基甜菜碱	<100	4,000	400	<100	<100
椰油酰胺两性甘氨酸	<100	400	7,000	1,000	<100

注：说明见表4-2-22

表 4-2-24　　SLS/两性表面活性剂复配体系的粘度变化

两性表面活性剂	两性表面活性剂质量分数w/%				
	10	25	50	75	90
椰油酰胺丙基甜菜碱	<100	200	26,000	20,000	<100
椰油基甜菜碱	<100	34,000	不配伍	不配伍	<100
椰油酰胺两性甘氨酸	<100	300	31,000	8,100	200

注：说明见表4-2-22

表 4-2-25　　ALS/两性表面活性剂复配体系的粘度变化

两性表面活性剂	两性表面活性剂质量分数w/%				
	10	25	50	75	90
椰油酰胺丙基甜菜碱	<100	3,000	40,000	32,000	<100
椰油基甜菜碱	100	4,000	不配伍	不配伍	<100
椰油酰胺两性甘氨酸	<100	2,000	1,000	600	200

注：说明见表4-2-22

(4) 烷基聚葡糖苷/SLES复配体系[23]

烷基聚葡糖苷(APG)是由玉米淀粉葡萄糖与脂肪醇反应制得的。APG是一种独特的非离子表面活性剂。与乙氧基化合物不同，它的溶解性主要来源于含有较多的羟基，对电解质的容忍度比含乙氧基非离子表面活性剂大。APG能有效地低降表面和界面张力，有良好的洗涤能力，高的生物可降解性，作用温和，可降低其他主要表面活性剂的刺激性，易与其他表面活性剂配伍。

月桂基聚葡糖苷(LPG)是C_{12}(w=70%)和C_{14}(w=30%)混合烷基衍生物；癸基聚葡糖苷(DPG)是C_8～C_{16}混合烷基衍生物(平均碳原子数为10.3)。两者的聚合度(即每个脂肪醇的葡萄糖单元数)为1.4。LPG主要用作辅助表面活性剂，可降低SLES的刺激性(表4-2-26)。LPG是一种不含亚硝胺的、较为价廉的增稠剂，对于较难增稠和增泡的表面活性剂(如磺基琥珀酸酯盐类和含有较高乙氧基化的硫酸酯盐类)LPG也能增稠和增泡(表

4－2－27～4－2－30)。DPG也是一种很好的辅助表面活性剂，也可用作主要表面活性剂。DPG作用温和，眼睛刺激试验Draize值(24h)为8.0(一般阴离子表面活性剂为20～30)。DPG一次皮肤刺激(w=12%活性物)指数为1.1，远低于一般阴离子表面活性剂。DPG的起泡性能与一般阴离子表面活性剂相近(如SLES－2，SLES－3，ALES－3和ALES－2)。

表 4－2－26　鸡蛋(绒毛尿囊膜)试验结果证实LPG温和性

表面活性剂	刺激性评分
LPG	47.5
SLES	2635.7
SLES(w=75%)/LPG(w=25%)	613.0

注：CAM法是利用受精鸡蛋从血管充血，出血，以及膜白浊进行刺激性评价

表 4－2－27　SLES(2EO)/椰油酰胺DEA(w=15%活性物)和SLES(2EO)/LPG(w=12%活性物)粘度与Nacl质量分数的关系

NaCl含量w/%	SLES(2EO)/椰油酰胺DEA① 粘度η/mPa·s	SLES(2EO)/LPG② 粘度η/mPa·s
1.0	500	100
1.5	3500	2000
2.0	10800	3500
2.5	18000	6700
3.0	16900	11800
3.5	—	16700
4.0		19800
泡沫高度(ml)/泄漏液(ml)	265/135	265/140

注：①配方：SLES(2EO)活性物含量质量分数为12.0%，椰油酰胺DEA含量质量分数为3.0%
②配方：SLES(2EO)活性物含量质量分数为9.0%，LPG含量质量分数为3.0%

表 4－2－28　SLES(2EO)/LPG体系粘度与NaCl质量分数的关系

NaCl含量w/%	SLES(2EO)/LPG　粘度η/mPa·s	
	100/0	75/25
0.5	420	1500
1.0	800	8000
1.5	5500	12000
2.0	10400	13200
2.5	14800	7200
3.0	15600	—
3.5	13500	—
泡沫高度(ml)/泄漏液(ml)	265/130	265/135

注：配方中总活性物含量质量分数为12.0%

表 4-2-29　月桂醇醚磺基琥珀酸酯二钠(DLSS)/LPG体系粘度与NaCl质量分数的关系

NaCl含量w/%	DLSS/LPG　粘度η/mPa·s			
	100/0	75/25	50/50	25/75
0.5	<100	<100	<100	2600
1.5	<100	<100	120	5000
2.0	<100	<100	350	2800
3.0	<100	<100	1350	—
4.0	<100	<100	3250	—
5.0	<100	<100	5000	—
6.0	<100	<100	6600	-
7.0	<100	<100	6000	—
泡沫高度(ml)/泄漏液(ml)	240/135	245/135	265/135	265/130

注：活性物含量质量分数为12.0%

表 4-2-30　SLES(2EO)/LPG体系粘度与NaCl质量分数的关系

NaCl含量w/%	SLES(2EO)/LPG　粘度η/mPa·s		
	100/0	75/25	50/50
1.0	50	600	2400
2.0	200	2200	4700
3.0	1200	4650	2500
4.0	2500	4700	—
5.0	4400	3400	—
6.0	5200	—	—
7.0	6700	-	—
8.0	7200	—	—
9.0	8100	—	—
10.0	8500	—	—
泡沫高度(ml)/泄漏液(ml)	235/145	240/140	250/140

注：活性物含量质量分数为12.0%

第二节　香波的调理剂

一般，香波在除去头发污垢的同时，由于过分地除去由头皮自然分泌的皮脂成分，也会损伤头发，另外，表面活性剂的吸附，使头发缠结而难以梳理。现今的香波多数是调理香波(Conditioning Shampoos)，兼备洗涤和调理的作用。

香波调理剂的作用使头发不会缠结，易于湿梳和干梳，使头发经常保持湿润及对卷发有良好的保持性，并使干发更平滑、赋有光泽和体感，有良好的梳理性。

香波用的调理剂的作用是通过调理剂在头发表面沉积，并选择地保留在头发上，即使冲洗，也可保留相当部分被吸附的沉积物。这种耐冲洗的特性称为“牢固性”(Substantivity)。不同类型的调理剂是通过化学吸附、物理吸附和离子吸附作用吸着于头发上的，这是调理剂起作用的重要条件。

一、调理剂分类和各类调理剂特性

按照调理剂吸附作用的类型，可分为三类：化学吸附、物理吸附和离子性的吸附。按照调理剂的结构和功能可分为如下几类[24]：

(一) 阳离子表面活性剂[25-27]

季铵盐型阳离子表面活性剂是较广泛使用的香波调理剂。季铵盐含有疏水性的长的碳氢链尾巴和带正电荷的极性端。它在含水的化妆品配方中离解成离子，与碳氢链相连的阳离子会被头发角蛋白结构中带负电荷部分吸引，通过离子静电的吸引力，使具有脂肪性质碳氢链也一起被吸留在头发的表面，而不被冲洗掉。

沉积在头发表面季铵盐脂肪基部分起着很好的调理作用，使头发表皮平滑、润滑、柔软和易于梳理。季铵盐的导电性也会减少头发的静电积聚，降低头发飘拂和改善头发梳理性。

季铵盐的缺点是可能引起刺激性和配伍问题，例如在调理香波(特别是二合一香波)可能由于季铵盐与阴离子表面活性剂的不配伍，导致产品的稳定性问题。

季铵盐的种类很多，包括单烷基三甲基氯化铵、二烷基二甲基氯化铵、三烷基甲基氯化铵、乙氧基化烷基甲基氯化铵、双胺季铵盐和氢化牛油脂基辛基二甲基铵硫酸甲酯等。季铵盐类性质详见第Ⅰ篇第三章有关部分。

(二) 阳离子聚合物

阳离子聚合物是另一类普遍使用的、有效的调理剂。阳离子聚合物是由季铵化的脂肪烷基接枝在改性天然聚合物或合成聚合物制成的。其部分结构与季铵盐相似，每个分子中有很多阳离子位置，具有较高的相对分子质量。

阳离子聚合物是通过库仑吸引力牢固地吸附在带负电荷的表面。阳离子聚合物在含大量表面活性剂的香波配方中被加溶，形成透明的溶液。然而，当冲洗时，表面活性剂浓度下降至加溶所需的浓度以下，聚合物/表面活性剂络合物沉积在头发上，不会或较少地被冲走。

阳离子聚合物沉积在头发的表面，使头发润滑，易于梳理，增加头发体感，分散性好，使开叉头发有所改善。阳离子聚合物因有较高的活性，用量较少，在配方中与阴离子表面活性剂配伍，是一种较理想的调理剂，特别适用于二合一香波。阳离子聚合物主要的缺点是重复使用时会产生积聚，使头发加重下垂，手感和外观不良，间断使用或与其他类型香波交替使用可减轻这个缺点。

阳离子聚合物包括季铵化羟乙基纤维素(如JR－400)、季铵化羟丙基瓜尔豆胶(Jaguar C13S. C－162)、丙烯酸/二甲基二丙烯基氯化铵共聚物(Polyquaterium－22)、乙烯吡咯烷酮/二甲基乙基氨基丙烯酸－硫酸二乙酯季铵盐共聚物(Polyquaterium－11)、丙烯酰胺/*N,N*－二甲基－2－丙烯基－1氯化铵共聚物(Polyquaterium－7)、季铵化二甲基硅氧烷(Silicone quaterium－3或4)[28]、季铵化水解胶原(Crotein Q)、季铵化水解角蛋白(Croquat WKP)、季铵化水解豆蛋白(Croquat Soya)、季铵化丝氨基酸(Crosilkquat)等。有关阳离子聚合物的详细性质可参考第一篇第四章《水溶性聚合物》有关部分。

(三) 润滑剂

与上述两种依靠静电作用吸附于头发上的两类调理剂不同，润滑剂主要利用物理吸附作用，留于头发，并发挥其调理作用。这种调理剂主要是改善头发的平滑性和润滑作用。润滑剂包括油类、酯类和二甲基硅氧烷。

1. 油类

油类主要包括石油来源的混合碳氢化合物(如白矿油)、天然油(葵花籽油、橄榄油、椰子油、花生油和菜籽油等)、脂肪醇和羊毛脂及其衍生物等。这类油分易分散于头发表皮，留下一层透明的拒水膜，使头发柔软、赋有光泽。油类用于香波作为调理剂主要缺点是会降低起泡能力，有时需要添加加溶剂。近年，发展了一些乙氧基化天然油，如PEG－20橄榄油、PEG－20玉米油和PEG－75羊毛脂等，都是可溶于水或可分散于水的油分。

2. 二甲基硅氧烷

二甲基硅氧烷的衍生物有很低的表面张力，可形成更有效的保护膜，这可增加头发的光泽，使头发易于梳理，对改善头发表面光泽十分有效。二甲基硅氧烷主要的缺点是不溶于水、乙醇和白矿油，较难分散于基质，并保持其功能。它还倾向于积聚，有时也会产生静电荷。近年，发展的二甲基硅氧烷－聚醚(SF－1188)、聚三甲基硅氨基二甲基硅氧烷(SF17098－D_1)是最适合于香波使用的调理剂。此外，近年报道的二甲基硅氧烷磷酸甜菜碱[29]也是很好的香波调理剂。

3. 酯类

作用头发调理剂的酯类包括脂肪酸乙二醇酯、PEG－100脂肪酸酯、脂肪酸异丙酯和一些支链酯类。这类酯有很好的润滑性能，又不会很油腻，给头发留下美丽和愉快的感觉。

(四) 润湿剂

润湿剂的作用是保持头发合适的水分。头发水分保持不如皮肤水分保持重要，但适当水分，对保持头发的天然物理性质很重要，头发过于干燥会变脆。

这类润湿剂主要包括甘油、丙二醇、山梨糖醇、聚乙二醇和吡咯烷酮羧酸钠(PCA钠盐)等。多元醇有消泡作用，配方时应特别注意。

(五) 水解胶原和蛋白[30~32]

水解胶原和蛋白是由动物蛋白(如胶原和奶蛋白)、植物蛋白丝蛋白、毛发和羽毛制得的水溶性多肽。最常用的相对分子质量范围为1000～10000。这类胶原和蛋白对头发亲合性好，对漂白头发和受损伤的头发特别有效。水解胶原和蛋白能赋予头发光泽、良好的梳理性能、体感和质地。用水解胶原和蛋白配制香波应特别注意防腐，防止微生物生长。甲醛及其供体不能使用，这会引起多肽失活。

(六) 其他调理剂

其他调理剂包括泛醇、PVP、明胶和小量皂基，还有近年报道的*N*－油酰二氢(神经)鞘氨醇(*N*－Oleoylsphinganine)[33]。

泛醇为原维生素B_5，是生物体必需的营养成分，它可渗入头发内部，保持头发润湿和柔软，修理受损伤的头发。目前，泛醇是较广泛使用的头发调理剂。

N－油酰二氢(神经)鞘氨醇是神经酰胺衍生物，这类脂质是形成细胞膜的组分，起着“水泥”的作用，能确保头发中表皮和皮质的粘合，这类脂质很少量的沉积，特别是沉积在

表皮层，就能改善表皮细胞的粘着作用，限制水溶性多肽的损失，减少由于紫外线和可见光辐射引起头发的改变。尽管很低的用量，也会导致头发明显的改善。这类神经酰胺的应用是仿生法(biomimetic approach)护理头发的新途径。

二、阳离子化合物和阴离子化合物的配伍[34,35]

香波是多组分体系，特别是调理香波，它较常使用阴离子表面活性剂和阳离子聚合物，一般为阴离子表面活性剂/两性表面活性剂/阳离子表面活性剂或聚合物/水构成的混合水溶液。这些组分之间存在一个互相配伍的范围。在水溶液中，阳离子表面活性剂与阴离子表面活性剂之间相反电荷的作用会导致沉淀产生，其配伍性能和流变性质取决于表面活性剂的质量分数、摩尔比和温度，两性表面活性剂的存在也有较大的影响。这是调理香波，特别是二合一香波经常遇到的复配体系，也是配制稳定性好和流变性质合适的调理香波的关键问题。Caelles[34]等人利用三元体系和拟三元体系相图法对这类混合体系配伍性进行研究，研究方法和相关结果对选择调理香波配伍体系有一定参考价值。

(一) 三元体系或拟三元体系相图

正四面体顶点代表四种纯组分：阴离子表面活性剂/阳离子聚合物/两性表面活性剂/去离子水(图4－2－4)，构成体系的溶度图。平行于正四面体的各个面，固定某一组分作截面，得到拟三元体系的溶度图(图4－2－5)。利用这些拟三元体系：阴离子表面活性剂/阳离子表面活性剂/去离子水和阴离子表面活性剂/阳离子聚合物/两性表面活性剂体系，可研究组分的配伍性能。

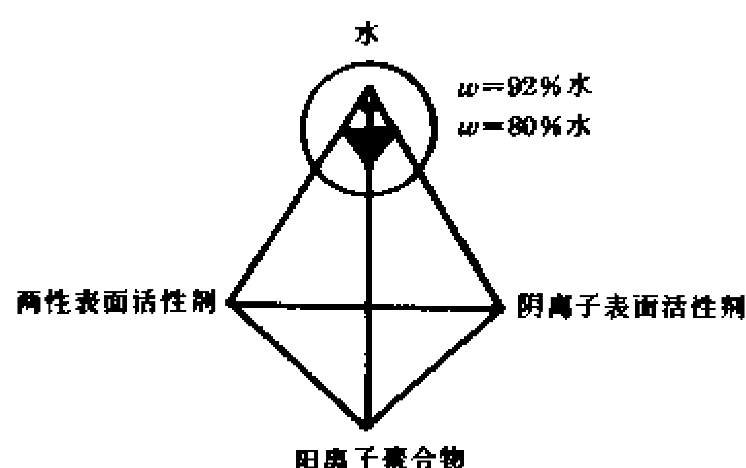


图 4－2－4　阴离子表面活性剂/阳离子聚合物/两性表面活性剂的水溶液体系的四面体表示(所示的两个平面相应于两种水含量的截面)。

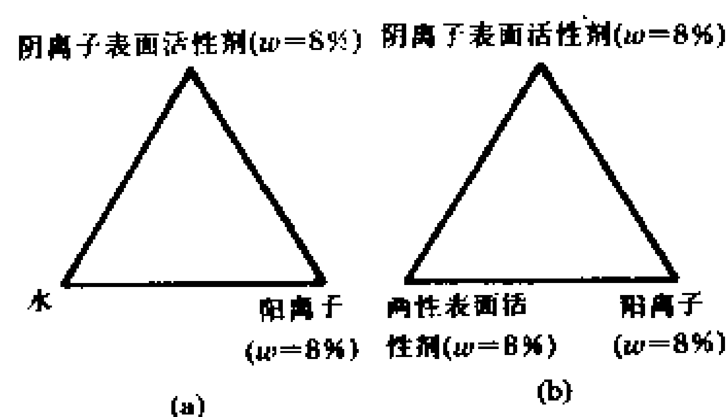


图 4－2－5　两种类型截面的拟三元体系表示

(二) 含有季铵化羟乙基纤维素(Polyquaterium－10，简称P－10，含量质量分数为10.0%)的体系

构成相图各组分活性物浓度(以质量分数计)：SLES　26.3%溶液，ALES　25.9%溶液，TEALES 29.9%溶液。月桂基酰胺丙基二甲基氨基甜菜碱(简写LAPB)30%溶液。

图4－2－6(a)表明，水/TEALES/P－10体系配伍区在相图中阴离子表面活性剂或阳离子聚合物高比例的区域。一般调理香波是在阴离子表面活性剂占绝对优势的区域，相应于质量分数为20%阳离子聚合物溶液的直线限制溶解范围。

图4－2－6(b)表明，由于添加甜菜碱(LAPB)，对体系有加溶作用。在LAPB质量分数为45％以上，TEALES和P－10任何比例都可得到均相溶液。LAPB质量分数为45％以下，只有在TEALES或P－10含量高时才可得到均相溶液。

图4－2－7相图相应于水/P－10/LAPB和月桂基硫酸酯各种盐形成的体系。不同的盐相图的配伍范围只有很小的差别，当LAPB达到质量分数为45％时阳离子和阴离子组分的任何配比都可配伍。在LAPB质量分数低于45％，含有SLES的体系有较大的配伍范围。

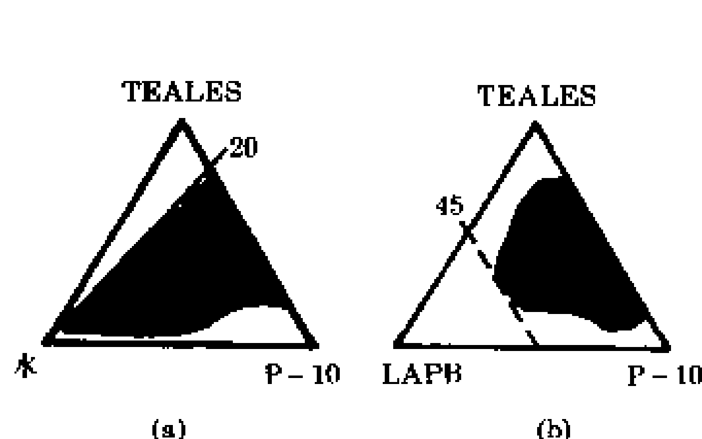


图 4－2－6 含P－10体系的配伍区(白色)
(a)－H_2O/TEALES/P－10体系 (b)－H_2O/TEALES/P－10/LAPB体系(截面位置与图4－2－5相同)

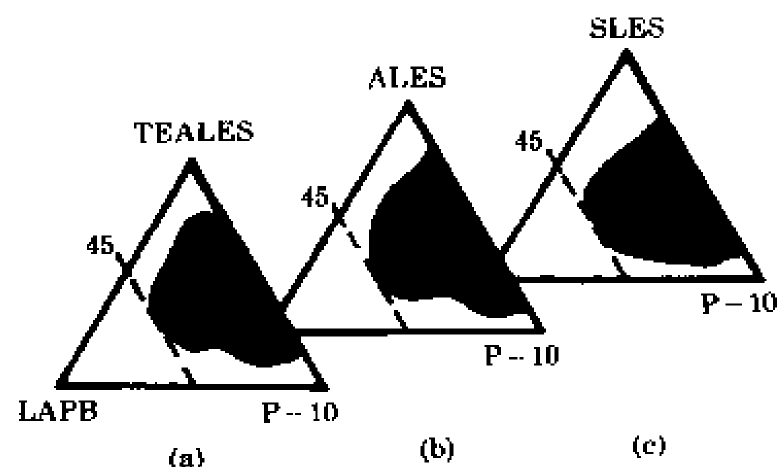


图 4－2－7 不同阳离子的月桂醇醚硫酸酯盐类对含P－10和LAPB体系配伍区的影响
(a)－TEALES/P－10/LAPB
(b)－ALES/P－10/LAPB
(c)－SLES/P－10/LAPB

(三) 含有二甲基氯化铵和丙烯酰胺季铵化的共聚物(Polyquaterium－7，简称P－7，质量分数为8％溶液)的体系

图4－2－8(a)表明，只有当阴离子组分占优势时，才可形成均相溶液。添加甜菜碱改变了配伍区范围、增加TEALES与P－7的相互配伍。

阴离子表面活性剂不同的阳离子对配伍区范围略有异别。在所有的情况下，甜菜碱含量超过质量分数为55％时，阴离子与阳离子组分任何比例都可配伍(图4－2－9)。

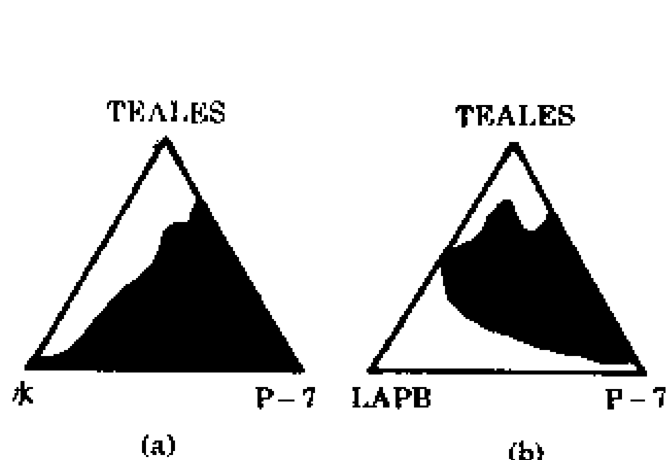


图 4－2－8 含P－7体系的配伍区(白色)
(a)－H_2O/TEALES/P－7
(b)－H_2O/TEALES/LAPB/P－7

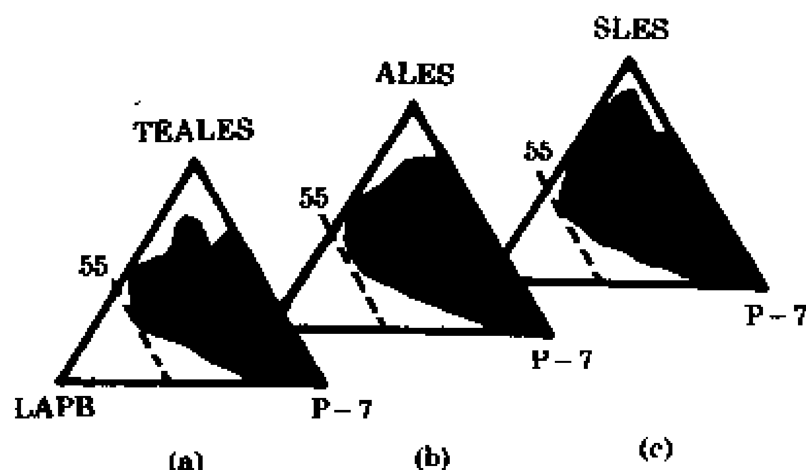


图 4－2－9 不同阴离子的月桂醇醚硫酸酯盐类对含P－7和LAPB体系配伍区的影响
(a)－TEALES/P－7/LAPB
(b)－ALES/P－7/LAPB
(c)－SLES/P－7/LAPB

(四) 含有乙烯吡咯烷酮和二甲基氨基乙基丙烯酸酯硫酸二乙酯季铵盐的共聚

物(Polyquaterium－11，简称P－11，质量分数为20％溶液)

图4－2－10(a)表明，在很宽广的阴离子和阳离子组分的比例范围内都形成均相溶液。两性表面活性剂的添加，改变了配伍区。

不同的阴离子表面活性剂与阳离子对配伍区范围略有改变，阳离子聚合物含量小于某一值时(如含SLES体系中P－11质量分数≤30％)可形成连续的均相溶液(图4－2－11)。

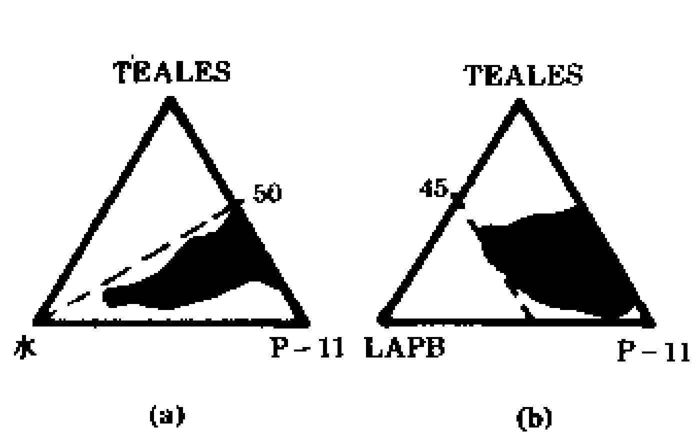


图 4－2－10 含P－11体系的配伍区(白色)

(a)－H_2O/TEA LES/P－11

(b)－H_2O/TEA LES/LAPB

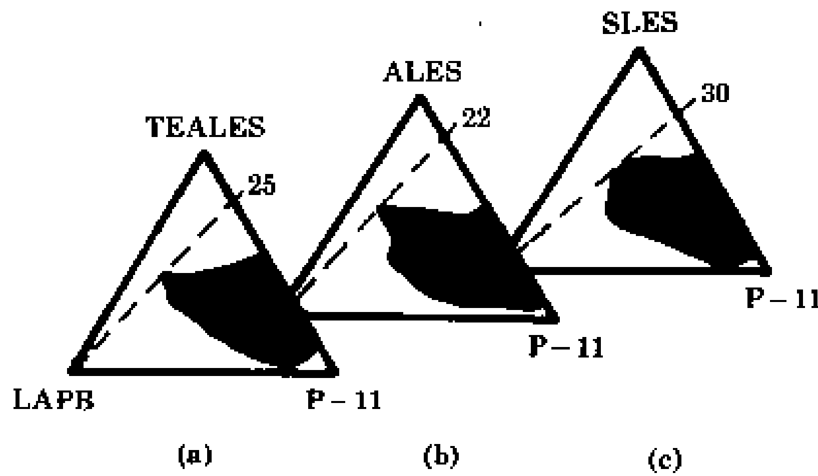


图 4－2－11 不同阴离子的月桂醇醚硫酸酯盐类对含P－11和LAPB体系配伍区的影响

(a)－TEALES/P－11/LAPB

(b)－ALES/P－11/LAPB

(c)－SLES/P－11/LAPB

(五) SLES/P－11/LAPB/H_2O体系的流变性

Caelles[34]研究了SLES/P－11/LAPB/H_2O体系含水质量分数为80％截面上组分含量的变化对体系流变性的影响。该截面的相图如图4－2－12。分别改变LAPB组分含量[图4－2－13(a)]、SLES组分含量[图4－2－13(b)]和P－11组分含量[图4－2－13(c)]。

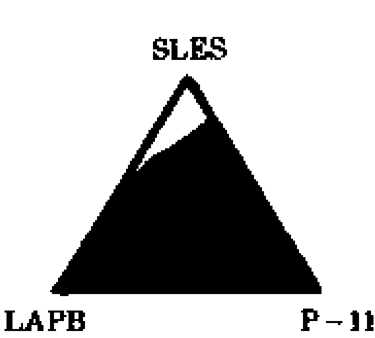


图 4－2－12 SLES/P－11/LAPB/H_2O的配伍区(白色)(总离子组分的含量质量分数为20％，水质量分数为80％)

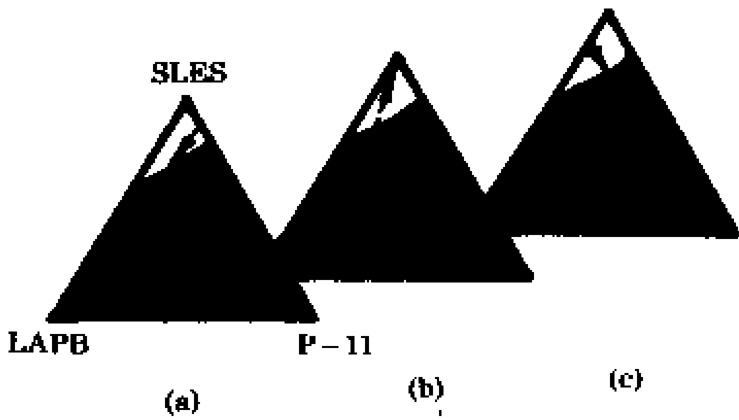


图 4－2－13 研究添加第三组分对一些配伍组分流变性影响时，给定比率的组分对相应的成分变化路线

(a)－添加LAPB (b)－添加SLES (c)－添加P－11

当两组分比例固定，添加另一组分时，体系的流变性质发生如下的变化倾向：

① 在阴离子组分和阳离子组分比例固定时[图4－2－13(a)]，加入两性表面活性剂(LAPB)时，使体系的流变特性由牛顿流体特性或略带假塑性变为较高的塑性，即出现明显的假塑性和塑性。

② 在两性组分和阳离子组分比例固定时[图4－2－13(b)]，加入阴离子表面活性剂，会

使塑性减少，直至显示牛顿流体的特性。

③ 在阴离子表面活性剂和两性表面活性剂比例固定时[图4－2－13(c)]，加入阳离子聚合物，会使塑性增加，结果产生假塑性的流体。

上述体系的流变特性的变化表明，阴离子表面活性剂决定牛顿流体特性，阳离子聚合物决定假塑性，两性表面活性剂决定塑性。可设计不同组分混合物的配方，得到不同流变特性的产品。表4－2－31的数据表明一些具有不同流变性的组分。

上述讨论可得结论：阴离子表面活性剂与阳离子聚合物之间可在较宽的比率范围内形成均匀和稳定的溶液。月桂基硫酸酯钠盐是最合适的阴离子表面活性剂，P－11是最好的阳离子聚合物。两者配合在相图上可得到较大配伍区。一般说来，两性表面活性剂的存在会使配伍区扩大。

表 4-2-31　SLES/P—11/LAPB/H_2O体系的一些组分的流变特性(含水质量分数为80％的截面)

流变特性	组成w/％		
	SLES	P—11	LAPB
牛顿流体	18	0.6	1.4
	18	1.0	1.0
	18	1.4	0.6
略带假塑性	16	1.2	2.8
	16	2.0	2.0
	16	2.8	1.2
假塑性	14	0.6	5.4
	14	1.2	4.8
	14	2.4	3.6
塑性	14	0.4	5.6
	13	0.6	6.4

三、市售香波调理剂使用频度[11]

Fox统计市售香波调理剂使用的频度见表4－2－32。从表中数据可看出香波调理剂使用情况。

表 4-2-32　市售香波调理剂使用频度表

香波调理剂	使用频度/％	香波调理剂	使用频度/％
水解动物蛋白	42.0	红花油	1.0
聚乙二醇硬脂酸酯	23.0	失水山梨醇月桂酸酯	1.0
阳离子羟乙基纤维素(P－10)	11.0	乙酰基酰胺	1.0
泛醇	11.0	亚油酸DEA	1.0
PEG－150双硬脂酸酯	10.0	肉豆蔻酸	1.0
卵磷脂	9.0	硬脂酸钠	1.0
γ－葡糖酰胺丙基二甲基－2－羟乙基氯化铵(Quaternium－22)	7.5	硬脂酸	1.0
		胺基二甲基硅氧烷	0.5

续表

香波调理剂	使用频度/%	香波调理剂	使用频度/%
亚油酰胺DEA	7.0	二甲基硅氧烷	0.5
PPG-9二乙基二甲基氯化铵	5.0	明胶	0.5
貂油酰胺丙基二甲基2-羟乙基氯化铵	5.0	白矿油	0.5
水解奶蛋白	5.0	油醇肌氨酸酯TEA盐	0.5
DEA-月桂基氨基丙酸钠	4.5	椰子油酸	0.5
羊毛醇醚-10乙酸酯	4.0	棕榈酸	0.5
月桂醇	4.0	亚麻油酸钠	0.5
泛醇基乙醚	4.0	油酸三乙醇胺	0.5
植烷醇	3.0	硬脂酸三乙醇胺	0.5
乙二醇双硬脂酸酯	3.0	PPG-30十六醇醚	0.5
豆油	3.0	十六醇醚	0.5
月桂基亚胺二丙酸钠	2.5	十六-十八醇醚-5	0.5
麦芽胚油	2.5	肉豆蔻基胺氧化物	0.5
二甲基氯化铵和丙烯酰胺季铵化共聚物	2.5	牛油基氨基丙胺氧化物	0.5
(Polyquaterium-7)		羊毛醇醚·16	0.5
硬脂胺氧化物	2.5	羊毛醇醚乙酸酯	0.5
PVP	2.0	羊毛脂	0.5
十六醇硫酸酯钠盐	2.0	PEG-16豆油甾醇	0.5
PEG-75羊毛脂	2.0	PEG-27羊毛脂	0.5
瓜尔豆胶羟丙基三甲基氯化铵	2.0	PEG-40羊毛脂	0.5
乙烯吡咯烷酮和二甲基-氨基乙基丙烯酸	2.0	PPG-12 PEG-50羊毛脂	0.5
酯硫酸二甲酯季铵盐共聚物(P-11)		油酸脂基甜菜碱	0.5
羊毛酰基丙胺基三甲基铵硫酸乙酯	2.0	角蛋白氨基酸	0.5
异硬脂酸酰胺DEA	2.0	角蛋白多肽	0.5
油酰胺MIPA	2.0	椰油基三甲基氯化铵	0.5
PEG-10失水山梨醇月桂酸酯	2.0	油酰胺丙基二甲基胺	0.5
PEG-5-十六醇醚-10-磷酸酯	2.0	PPG-25二乙基二甲基氯化铵	0.5
芝麻油	2.0	硬脂酰胺丙基二甲基(肉豆蔻酸	0.5
月桂醇醚-3	1.5	乙酯)氯化铵(Quaterium-70)	
椰油基醇醚-24	1.5	亚麻油基酰胺丙基二甲基胺乳酸盐	0.5
羊毛脂基/异硬脂基酰胺丙基乙基	1.5	硬脂基三甲基氯化铵水解动物蛋白	0.5
二甲基铵硫酸乙酯		牛油基三甲基氯化铵	0.5
苄基三甲基铵水解动物蛋白	1.5	油酰胺DEA	0.5
椰油酰胺丙基二甲胺丙酸盐	1.5	硬脂酰胺MEA硬脂酸盐	0.5
二羟甲基牛油基甘氨酸	1.5	辛酸/癸酸三甘油酯	0.5
异硬脂基乙基亚基二甲基铵硫酸乙酯	1.5	胡萝卜油	0.5
二甲基硅氧烷-聚醚	1.0	肉豆蔻酸异丙酯	0.5

续表

香波调理剂	使用频度/%	香波调理剂	使用频度/%
角鲨烷	1.0	霍霍巴油	0.5
水解丝蛋白	1.0	羊毛醇醚－10乙酸酯	0.5
异硬脂酰胺丙基乙基二甲基铵硫酸乙酯	1.0	油醇醚－10磷酸酯	0.5
玉米油	1.0	PEG－8月桂酸酯	0.5
梨核油	1.0	椰子油酸蔗糖酯	0.5

第四节　香波中其他添加剂

一、增　泡　剂

香波起泡能力是消费者选择时重要的因素，从触感和感观引起使用者的生理刺激。香波的起泡能力和泡沫的稳定性除与选定的表面活性剂体系有关外，还与其他添加剂的存在有关。油脂类调理剂和一些二甲基硅氧烷有消泡作用，此外，皮脂和硬水都影响泡沫生成。现今，市售的香波都含有一种或一种以上的增泡剂，以改善泡沫的质地、体积和稳定性。增泡剂的作用是通过增强空气/水界面上表面活性剂膜的强度，使泡沫更丰富和致密。最常用的增泡剂是含氮的增泡剂，产品中用量质量分数为2%～5%。一些含脂肪醇和脂肪酸的油脂组分，当用量质量分数为0.25%～0.5%时，也有增泡的作用。

(一) 脂肪酸烷基醇酰胺

脂肪酸烷基醇酰胺是由脂肪酸(如月桂酸、肉豆蔻酸、椰子油酸和油酸等)与伯或仲烷基醇酰胺反应制得。脂肪酸烷基醇酰胺是多功能添加剂，可用作增稠剂、稳泡剂、钙皂分散剂。有两种类型的脂肪酸烷基醇酰胺。市售最常用的是烷基醇酰胺与脂肪酸之比为2：1的产物。2：1酰胺的近似组成为(以质量分数计)：脂肪酸二乙醇酰胺60%～70%，脂肪酸酯酰胺3%～5%，二乙醇胺20%～30%，脂肪酸1%～10%。由于2：1酰胺的组成因反应条件而变化，造成产品配方时的复杂性，这可能导致每批产品性能的差别。

1：1脂肪酸烷基醇酰胺一般为固态物质，也可用作香波增泡剂。利用柠檬酸、磷酸和盐酸可将香波最终产物调节至较低的pH值(略偏酸性)。烷基醇酰胺也可增加主表面活性剂的溶解度，降低浊点温度。单乙醇酰胺是比相应二乙醇酰胺更有效的增泡剂和增稠剂。一般在香波中的质量分数为3%～5%。

(二) 氧化胺

氧化胺用作稳泡剂，有助于生成丰富、稳定和细小致密的泡沫。烷基二甲基氧化胺在月桂基硫酸酯铵盐香波中，pH在3～5范围内粘度最大。在较低pH值范围时氧化胺略具阳离子的性质，并起着调理剂和抗静电剂的作用。据报道，它的性能优于脂肪酸烷基乙醇酰胺。由于在低pH值时，氧化胺具有拟阳离子的性质，故在烷基硫酸酯钠盐浓度高时使用时，会引起混浊。一般情况下，pH低至4，大多数烷基或烷基醚硫酸酯盐类与氧化铵比率为9：1时形成透明的溶液。也有文献报道，含有吡啶硫酮锌的月桂基硫酸酯钠盐为基质去

头屑香波中，使用硬脂基二甲基氧化胺也明显降低香波对眼睛的刺激性。氧化胺功能和性质受pH值影响较大。

(三) 甜菜碱类

有关甜菜碱和椰油酰胺两性甘氨酸的起泡协同作用可参看表4－2－21。

(四) 香波中最常用增泡剂使用频度

香波中最常用增泡剂的使用频度见表4－2－33。

表 4-2-33　　香波中最常用增泡剂使用频度表

增　泡　剂	使用频度/%
月桂基醇酰胺DEA	52.4
椰油基醇酰胺DEA	22.8
椰油酰胺基丙基甜菜碱	12.9
椰油酰胺MEA	8.0
月桂基氧化胺	3.8
二羟乙基C_{12-15}烷氧丙胺氧化物	2.4
椰油酰胺丙胺氧化物	2.0
椰油基氧化胺	1.4

二、增　稠　剂

增稠剂主要的功能是调节香波的粘度，也称粘度调节剂。如上所述，一些表面活性剂和增泡剂也有增稠作用及调理作用，表现出多功能。

(一) 电解质增稠剂

一些无机和有机盐可用于阴离子香波作增泡剂，如氯化钠、氯化铵、单乙醇胺氯化物、二乙醇胺氯化物、硫酸钠、磷酸铵、磷酸二钠和三磷酸五钠等。氯化钠和氯化铵是最常用的电解质增稠剂。当使用氯化钠作增稠剂时，必须注意到电解质的加入会引起浊点的升高，此外，只要添加小量盐类，粘度会产生急剧的变化。盐的浓度对粘度的关系曲线呈钟形(图4－2－14)，随着盐的浓度增加，粘度急剧增加，达到一个峰值，然后，随着盐分的继续添加，粘度又急剧下降。峰值时盐的浓度与表面活性剂浓度及其本身含盐量、两性表面活性剂浓度和水的硬度等因素有关。粘度的增加是由于添加电解质后，表面活性剂胶束的溶胀，使其运动阻力增大，表现为粘度的增加。到达最高点以后，表面活性剂开始盐析，产物分离出来，粘度又下降。

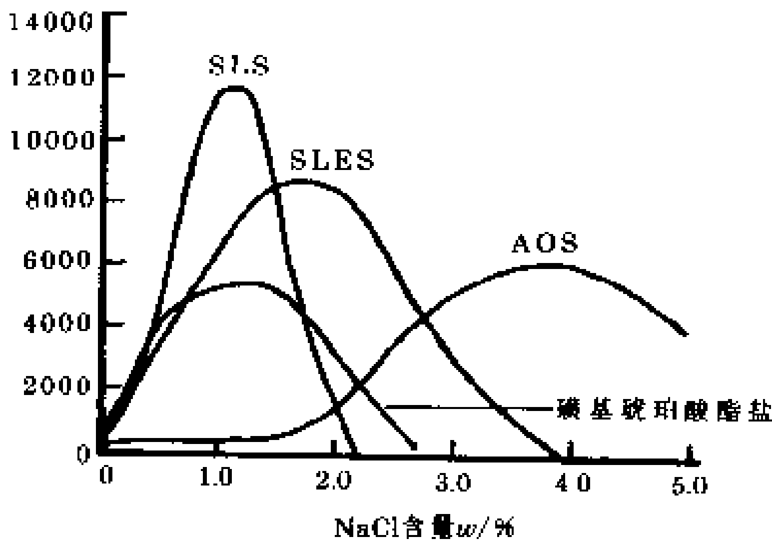


图 4－2－14　一些表面活性剂体系的粘度与NaCl质量分数的关系
(阴离子表面活性剂质量分数为10.0%，椰油酰胺DEA质量分数为5.0%，pH7.0)

这类体系的粘度对温度变化十分敏感。市售的表面活性剂电解质的含量随着不同批

号有变化，若添加给定量的盐会造成最终产物粘度的差异，在配方时应考虑这个问题。

氯化铵是更有效的增稠剂，它不存在使用氯化钠时遇到的浊点升高的问题，然而，使用氯化铵的增稠体系最终产品的pH值必须低于7。单乙醇胺氯化物在配制凝胶香波时，与月桂基硫酸酯单乙醇胺盐配伍，也是有效的增稠剂。单乙醇胺氯化物可用盐酸与单乙醇胺反应，在配制时制备，但成本较高。2：1脂肪醇烷基醇酰胺含有约质量分数为25％二乙醇酰胺，用这种增泡剂配制香波时，由于二乙醇胺盐的形成，当pH值调节至中性时，粘度会增加。

(二) 纤维素衍生物

羟乙基纤维素是一种支链含有羟基的非离子型水溶性纤维素聚合物。现已有市售的适用于香波使用的粘度等级的产品。这类原料很容易较快地分散于水中，它取决于香波系统和所需粘度，添加量质量分数约为0.5％～1.5％。这类聚合物在pH低于5时会水解，在贮存时粘度会下降，因而，在低pH值时不应使用。羟丙基纤维素，即甲基纤维素丙二醇醚，是一种有效的增稠剂，它很容易添加于香波的配方中。由甲基氯化物与纤维素反应制得的甲基纤维素甲基醚也可得到不同粘度的等级的产物，这种聚合物更易溶于冷水，并可形成凝胶，在高温时会沉淀析出。最好的配制手续是在热水中形成浆状凝胶，然后，将凝胶加于表面活性剂溶液中。

(三) 无氮增稠剂[36]

近年来，在配制能与皮肤高度相容的日常护发和护肤制剂时，已更多地选用性能温和的表面活性剂，也需要有更好性能的增稠剂。

需要强调指出，由于在烷基醇酰胺中不免存在有游离的二乙醇胺，而可能形成亚硝胺，因此，仲胺类化合物已被劝阻不再用于化妆品配方中[37]。近来，在发展新的无氮粘度调节添加剂方面作出了努力。

已有的无氮增稠剂可根据相对分子质量分成低相对分子质量(低聚)和高相对分子质量(聚合)化合物两类。聚合物增稠剂在表面活性剂的稀水溶液中粘度效应是由于在水相中形成三维水化网络，从面将表而活性剂胶束包进去造成的，在表面活性剂和聚合物之间也有粘度增效作用。

1. 聚合物增稠剂

(1) 丙烯酸和长链烷基甲基丙烯酸酯共聚物(Carbopol 1342)[38]

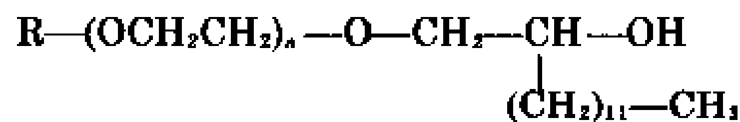
Carbopol 1342其结构主链上含有憎水或脂肪部分，这可略微增加其对溶解离子的容忍度。这种忍耐离子的特性使得产品特别适合于水溶液或包含离子表面活性剂或溶解盐的分散液。在pH5～10范围内粘度最高，一般用量质量分数为1％。它常与月桂基硫酸酯三乙醇胺盐和月桂醇醚硫酸酯钠盐配伍使用。

(2) 丙烯酸盐/硬脂醇醚－20/甲基丙烯酸盐共聚物

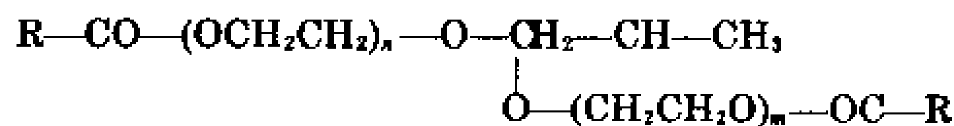
市售的这种共聚物为质量分数为30％的固体分散液，它可在室温下配制香波，使用时需中和。

2. 其他无氮增稠剂

(1) 牛油烷基醚聚氧乙烯(60)十四烷二醇醚



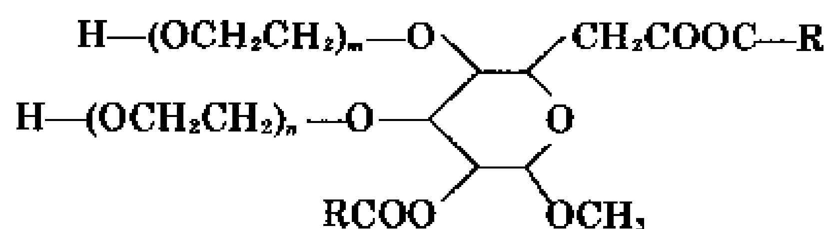
(2) EPE型(环氧乙烷环氧丙烷环氧乙烷)聚醚二油酸酯



(3) 聚乙二醇醚15(150)二硬脂酸酯



(4) 甲基葡糖苷聚氧乙烯醚(120)二油酸酯



R＝牛油烷基　$n=60$　　　　R＝油酰　$n+m=55$

R＝硬脂酰　$n=75$或150　　　　R＝油酰　$n+m=120$

此外，还有平均相对分子质量分别为5000(PEG－5M)和14000(PEG－14M)的聚乙二醇。烷基醚硫酸酯盐的未硫酸化物主要包含乙氧基化的脂肪醇，它对表面活性剂溶液的增稠作出了显著的贡献。$C_{12\sim14}$饱和脂肪醇·3EO(正常范围EO分布)或$C_{12\sim14}$脂肪醇·2.5EO(窄范围同系物分布)所代表的无氮液体增稠剂，在标准醇醚硫酸酯盐体系中的增稠特性至少是能与椰子油二乙醇酰胺相比的。

在某些情况下，如浓缩型香波，需要降低粘度，可添加溶液(如乙醇)、聚氧乙烯类化合物和甲苯磺酸钠等，这可降低粘度，使体系更为清澈透明。

(四) 香波用增稠剂使用频度

香波用增稠剂使用频度见表4－2－34。

表 4-2-34　　香波用增稠剂使用频度表

增稠剂	使用频度/%	增稠剂	使用频度/%
氯化钠	38.0	羟乙基纤维素	1.5
羟丙基甲基纤维素	21.0	羟丙基甲基纤维素	1.0
氯化铵	9.0	DEA氯化物	0.5
硅酸铝镁	3.0	羟乙基纤维素	0.5
硫酸钠	2.0		

三、珠光剂和乳白剂

乳白或珠光状香波可增加产品的美感，此外，有时不能配制成透明香波，需要制成珠光香波，更能为消费者所喜爱。添加少量细小白色聚合物分散液可使香波呈乳白状，如聚丙烯/丙烯酸酯共聚物，也有很多其它复合的混合物。使用不同的珠光剂和不同浓度，达

到珠光效果是不同的。为了使制备过程易于进行，建议在把珠光剂稀释至质量分数为10%溶液后，再添加至香波的基质中。

大多数珠光香波是依赖于各种硬脂酸酯晶片在液体基质的悬浮作用，晶片反射光线，产生乳白色或珠光。不同的硬脂酸脂有不同的效应，单硬脂酸二乙二醇酯产生比单硬脂酸单乙二醇酯更美丽，更乳白的珠光，后者乳白程度较低但更闪光。珠光效应取决于晶片大小、形状、分布和乳白晶片的反射作用。

(一) 常用珠光剂

常用珠光剂(Pearlisers)包括：乙二醇硬脂酸单酯和双酯、单硬脂酸和棕榈酸丙二醇酯及甘油酯、高级脂肪酸(硬脂酸、二十二烷酸)烷基醇酰胺、脂肪醇(十六和十八醇)、聚乙烯聚合物和乳胶、硬脂酸锌和镁、微细分散的氧化锌和二氧化钛、硅酸铝镁(也可防止产品沉积)等。

(二) 使用硬脂酸酯类产生珠光效应的方法

1. 产生珠光效应的方法

① 购买现成的珠光浆，进行简单的稀释，添加其他组分，制成最终产品。产品必须有足够的稠度，确保珠光晶片不沉降。

② 将选定的珠光剂(最常用乙二醇单－双硬脂酸酯)加于温度约为75°C的热混合物或基质中，当冷却时，形成结晶。这种方法成本最低，但耗费能量，占用反应锅。在过程中影响的因素很多，例如混合设备、搅拌速度和冷却速度不同都会导致不同的结果。

③ 购买高浓度的液态或半固态的珠光剂，在室温下，加于基质，混合制成最终产品。使用浓缩珠光浆是经济有效的方法。质量分数为2%的含量就会有良好的珠光效果。

使用上述②法，影响珠光外观的主要因素：

(A) 硬脂酸酯的组成。

(B) 烷基醇酰胺和其它组分的存在及含量。

(C) 冷却速度。

(D) 搅拌剪切速度。

(E) 基质的组成。

2. 典型珠光浆配方

配方4-2-1　　典型珠光浆配方(质量分数/%)

聚乙二醇单/双硬脂酸酯	20	月桂醇醚硫酸酯钠盐(27%)	60
椰子油单乙醇酰胺	20	乙二醇(降低粘度)	适量

如利用高速剪切混合，所制得的珠光浆呈高度乳白状，闪光低；若使用低速剪切混合则相反。快速冷却有利于乳白状形成；而慢速冷却有利于闪光形成，即任何有利于大晶体生长的条件会增加闪光，而降低乳白作用。改变烷基醇酰胺组分也对珠光效应有影响，椰油基二乙醇酰胺将产生较弱的闪光；月桂基单异丙醇酰胺则产生较强的闪光。市售的珠光浆多数是以月桂醇醚硫酸酯钠盐为基质，但也有两性或非离子表面活性剂为基质的，市售Mirasheen 202是由乙二醇硬脂酸酯、月桂基酰胺二乙醇胺、椰油酰胺丙基甜菜碱和乙二醇组分组成。

四、防 腐 剂

防腐剂的作用是防止香波中微生物的生长。很多表面活性剂在出厂前已经添加了防腐剂，这部分防腐剂的作用在配方时应加以考虑。有些大规模的生产商，订购原料时指定使用某种防腐剂。一些香波组分，例如蛋白质和草药提取物都添加特定的防腐剂。香波体系防腐剂的选择必须根据各国的法规和香波组分的配伍性。甲醛或会释放出甲醛的防腐剂不可应用于含蛋白质的香波体系，甲醛会与自由氨基反应缩合，使蛋白质失活。有关防腐剂的性质和应用可参看第一篇第七章有关部分。选用防腐剂时应注意到基质的pH值和某些组分的不配伍性问题。表4－2－35为市售香波防腐剂使用频度表。

表 4-2-35　　香波防腐剂使用频度表[11]

防腐剂	使用频度/%	防腐剂	使用频度/%
对羟基苯甲酸甲酯	59.0	山梨酸	4.0
对羟基苯甲酸丙酯	41.0	苯氧基乙醇	3.0
甲醛	22.0	对氯间二甲酚	1.5
咪唑烷基脲	18.0	苯甲酸钠	1.5
二羟甲基二甲基乙内酰脲	16.0	对羟基苯甲酸丁酯	1.0
氯烯丙基氯化六亚甲基四胺盐(Quaterium－15)	16.0	戊二醛	1.0
5－氯－2－甲基－异噻唑－3(2*H*)酮 和2－甲基噻唑－3(2*H*)酮(Kathon CG)	6.0	脱氢乙酸	0.5
		山梨酸钾	0.5
苯甲酸	4.0	脱氢乙酸钠	0.5

除表4－2－35中所列的香波防腐剂外，还有2－溴－2－硝基－1.3－丙二醇(Bronopol)、5－溴－5－硝基－1,3－噁烷和甲基二溴戊二腈等。

五、澄 清 剂

在有些情况下，添加香精、草药提取物和油脂类调理剂时可能引起透明香波产生混浊，影响产品的外观。这可添加小量的非离子加溶剂，如壬基酚醚和醇类。通常使用的澄清剂(Clarifying agents)包括一些多元醇，如丁二醇、甘油、已二醇和山梨(糖)醇等。在某些情况下，可先把可能引起混浊的组分先在2：1烷基醇酰胺中溶解，在加水前，将混合物加于表面活性剂中，这样可避免混浊产生。

六、酸度调节剂

烷基醇酰胺加于表面活性剂溶液时，会使pH值升高。当使用铵盐表面活性剂时，为了避免挥发性氨形成，pH值应调节至低于7。在配制调理香波时，或使用甜菜碱、两性表面活性剂、季铵化聚合物时，pH值低于6可获得最好的调理性。柠檬酸是最常用的酸度调节剂(Acidifying agents)，此外柠檬酸还有螯合作用。磷酸也较常使用。硼酸、乳酸、羟基乙酸在一些香波中也有应用。

七、香　　精

香精用量虽少，但影响香波的感观特性，直接影响到消费者的接受程度。香精的香型是带有流行性，随潮流变化，与民族习惯、职业、性别和个人爱好有关。自然香气一直还是较流行的，如草香、果香和花香。

从配方基本技术要求考虑，香波香精的选用必须考虑到香精的溶解度和配伍性(即不影响产品粘度和稳定性)，它不会引起产品变色，不引起对皮肤和眼睛的刺激。溶解度的问题，可通过添加加溶剂来解决，如壬基酚醚－9和PEG－40氢化蓖麻油。一些含醇类较多的香精对粘度影响较大。香波中的调理剂、防腐剂和其他活性物可能会与香精中的某些组分反应，使香精气味改变。选择香精除了香型的选择外，还需考虑到与香波其他组分的配伍问题，这必须通过试验进行验证。

八、着　色　剂

着色剂的作用是增加产品外观美感。有关着色剂的选择，首先遵守有关法规，使用符合化妆品原料有关法规的着色剂，采用FD&C或D&C类着色剂，然后，需考虑着色剂与香波其他组分的配伍问题。

着色剂的使用较重要的问题是pH改变的稳定性、光稳定性和对某些重金属离子敏感性，因为着色剂的退色或变色主要与这些因素有关。添加少量水溶性的紫外线吸收剂，如二苯(甲)酮－4和二苯(甲)酮－2，可防止光致退色，一般用量质量分数为0.05%～0.1%。pH值的控制可通过酸度调节剂和缓冲溶液来解决。添加螯合剂如EDTA－Na_4，可使重金属离子络合。

由于着色剂的添加量很少，一般不将着色剂直接添加于产品中，而是稀释溶解或配成稀色料后再加入产品中，避免将固体着色剂直接投入产品，这样可能造成每次生产后颜色有差别。

九、螯合剂/抗氧化剂/紫外线吸收剂

这三种添加剂有时也统称为稳定剂。螯合剂的作用是络合或螯合碱土金属离子或重金属离子，使香波中Ca^{2+}和Mg^{2+}离子不会沉淀。重金属被螯合后，可防止重金属离子使防腐剂、酶类、蛋白质等活性物失活或使着色剂变色。常用的螯合剂是EDTA及其盐类，如EDTA、EDTA－Na_2、EDTA－Na_3、EDTA－Na_4和HEOTA－Na_3，其用量质量分数为0.05%～0.3%。EDTA及其盐类添加对一些水溶性聚合物的粘度有些影响，使用时也应注意。

抗氧化剂的作用主要是为了防止组分中不饱和部分氧化酸败。如果不含不饱和成分，也可不添加抗氧化剂。常用的抗氧化剂有生育酚、BHT、BHA和亚硫酸氢钠。

十、抗头屑添加剂

抗头屑香波在香波市场中占有较大的份额。近年来，也有一些抗头屑添加剂出现，表4－2－36列出一些抗头屑的活性剂。

表 4-2-36　　抗头屑止痒活性剂

抗头屑止痒活性剂	使用浓度范围w/%	用　途
煤焦油制剂	0.5~5.0	香波
水杨酸	1.8~3.0	体用，去头屑产品
硫化硒	1	局部使用
硫磺(胶体硫)	2.0~5.0	局部使用
吡啶硫酮锌(ZPT)	1.0~2.0	香波，pH4.5~9.5
1-羟基-4-甲基-6-(2,4,4-三甲基戊基)-2(1H)-吡啶酮-乙醇胺盐(Octopirox)	0.2~0.5	香波，pH5~8
(1-咪唑基)-1-(p-氯苯氧基)-3,3-二甲基丁烷-2-酮(Climbazole,甘宝素)	0.5~1.0	香波
十一烯酸单乙醇酰胺硫化琥珀酸钠盐	0.5~1.0	香波

以前，煤焦油制剂和酚类衍生物用于药用香波，它们的有效性较差。由于对焦油类衍生物安全性的忧虑，这类制剂已较少使用。硫化硒有时还使用，主要限于处方药品。十一烯酸衍生物的止痒去头屑的功能较一般，但价格便宜，在我国也较常使用。

使用较广泛的止痒去头屑剂是吡啶硫酮锌(ZPT)[39~41]，市售ZPT是含质量分数为48%的分散液，它含有十分致密的固体微粒，使用时需添加悬浮剂。为了制得稳定的悬浮分散体系，需添加有高屈服值的无机增稠剂(如Veegum系列)和水溶性聚合物。ZPT只能用于乳白状香波。近年来，新发展多功能的悬浮剂——二(氢化)牛油脂基邻苯二甲酸酰胺[42]，它可用作乳化剂、悬浮剂，能稳定含二甲基硅氧烷和ZPT去头屑香波。ZPT与EDTA不配伍，一些非离子表面活性剂会使它失活，重金属离子如铁离子会使产品变色。

近年来，市售的两种去头屑剂Octopirox和Climbazole，虽然，价格较高，但由于去头屑效能较高，已被一些高档香波所采用。Octopirox[43,44]是水溶性去头屑止痒添加剂，其去头屑止痒的功能、溶解性、热稳定性和安全性评价都优于ZPT和Climbazole，配伍性也较好。

第五节　香波产品的评估

香波产品的质量评估包括功能性质评估和产品特性的评估。功能性质的评估有些是可以通过物理和化学方法测定某些性质来进行对比。产品特性是以感观方法对最终产品特性进行评估，包括嗅觉(香气)、视觉(外观)和感观(质地)。香波产品的评估包括如下讲述的各个方面。

一、功 能 性 质

① 泡沫和泡沫稳定性。

② 洗涤作用和清洁作用。

A. 水的硬度的影响。

B. 表面张力和润湿作用决定产品是否易分散。

C. 表面活性剂含量和分析。

③ 清洗容易程度。

④ 调理作用。

A. 用后柔软性。

B. 头发光泽。

C. 润滑性。湿梳和干梳性能，表面光滑程度和缠绕性。

D. 用后干燥速度。发型保持能力。

E. 抗静电性能。头发是否飘拂。

F. 对眼睛和皮肤的刺激作用，毒理学评价。

G. 头屑的控制。

二、产品特性

① 气味特性(香精)，包括气味、质量和强度。气味的描述包括：浓烈的、甜的、刺鼻的、清淡的、柠檬香、花香和类化学品气味。

② 视觉(外观)特性，包括颜色深浅、乳白或透明、颜色的类型、均匀的表面。此外，还有包装的外观。

③ 感观特性，包括粘度、粘液或油状感觉、可倒出性、可铺展性、溶解性、泡沫、头发上留下残留物和头发体感。

第六节　香波配方实例[45~49]

香波可按剂型、功能和使用对象分类。市售香波名称多种多样，上述三种分类方法互相重叠，很难明确分类讨论，只能按照市售香波惯用的名称进行粗略的分类，讨论其配方。

一、通用型香波

这类香波组分较简单，成本也较低，一般它含有少量的调理剂。通用型香波是一种大众化的产品，也可作为配制其他类型香波的基质。

配方4-2-2　　**通用型香波配方**(质量分数/%)

	干性头发	中性头发	油性头发
月桂基硫酸酯钠盐(30%)	-	5	10
月桂醇醚硫酸酯钠盐(27%)	27	25	23
椰油基二乙醇酰胺	3	3	3
防腐剂、香精、着色剂		适量	
增稠剂(一般用NaCl)		适量	
去离子水	加至100	加至100	加至100

配方4-2-3　　家庭用香波典型配方(质量分数/%)

月桂醇醚硫酸酯钠盐(27)%	27	防腐剂、香精、着色剂	适量
椰油酰胺丙基甜菜碱(30)%	5	氯化钠	适量
椰油基二乙醇酰胺	3	去离子水	加至100

配方4-2-4　　通用型香波配方(质量分数/%)

月桂基硫酸酯三乙醇胺盐(33%)	45.0	防腐剂、着色剂、香精	适量
椰油基单乙醇酰胺	2.0	去离子水	加至100.0

配方4-2-5　　干性头发香波(质量分数/%)

月桂基硫酸酯三乙醇胺盐(30%)	49.0	油醇	1.0
油酸三乙醇胺(50%)	9.8	防腐剂、香精、着色剂	适量
丙二醇	2.0	去离子水	38.2

配方4-2-6　　低成本香波(质量分数/%)

α-$C_{14\sim16}$烯基磺酸钠	25.0	调理剂、防腐剂、香精	适量
椰油基单乙醇酰胺	3.0	去离子水	加至100

二、珠光香波

现今，国外市场使用的珠光剂主要是乙二醇二硬脂酸酯/SLES/椰子油基单乙醇酰胺(如Euperlan PK-771、PK-776、PK-789)，它是一种阴离子基的珠光浆，此外，还有非离子基的珠光浆，主要组成为乙二醇硬脂酸酯、月桂基二乙醇酰胺、椰油酰胺丙基甜菜碱、乙二醇(Mirasheen 202)。这类珠光剂宜在室温下添加于基质中。还有一类是利用珠光颜料二氧化钛/云母(如Timirun Super Gold, MP-1001)，添加硅酸铝镁作为悬浮分散剂(如Veegum HV)。也有直接利用乙二醇二硬脂酸酯在温热基质体系中沉积形成珠光香波的。使用阴离子型的珠光浆较普遍，工艺简单，珠光效果易于控制。非离子珠光浆作用温和，适用于低刺激作用的婴儿香波，但成本略高。珠光颜料的珠光光泽最诱人，其用量较低(质量分数为0.2%～0.5%)，一般需添加悬浮分散剂，以防止珠光颜料下沉，这类珠光剂没有调理剂的作用。

配方4-2-7　　珠光香波[4](质量分数/%)

月桂醇醚硫酸酯钠盐(28%)	45.0	柠檬酸(调节pH7～7.5)	适量
椰油基二乙醇酰胺	2.5	防腐剂、香精	适量
乙二醇单硬脂酸酯	2.0	去离子水	加至100.0

配方4-2-8　　珠光调理香波[45](质量分数/%)

月桂基硫酸酯铵盐	50.00	椰油基二乙醇酰胺	3.50
己二醇	0.10	椰油酰胺丙基甜菜碱	2.80
柠檬酸	0.15	香精、防腐剂、着色剂	适量
吡咯烷酮羧酸钠(Ajidew N-50)	1.00	去离子水	37.45
液体浓缩珠光浆(Sipoteric 1442)	5.00		

配方4-2-9　　珠光乳液状调理香波[47](质量分数/%)

组分A	月桂基硫酸酯钠盐(28%~30%)	21.50		乙二醇二硬脂酸酯	3.50
	月桂醇醚硫酸酯钠盐(24.5%~26.5%)	21.50		椰子油酸蔗糖酯(Grilloten LSE 87K)	2.00
	凯松　CG(防腐剂,Kathon-CG)	0.03	组分B	椰油酰胺DEA	4.50
	硬脂酰乳酰乳酸钠(Pationic SSL)	3.00	组分C	香精	0.40
	对羟基苯甲酸甲酯	0.15	组分D	乳酸	适量
	去离子水	43.42	组分E	氯化钠	适量

配方4-2-10　　珠光调理香波[47](质量分数/%)

组分A	硅酸铝镁(Veegum Ultra)	2.00	月桂酰胺DEA	7.50
	去离子水	61.25	椰油酰基肌氨酸	3.75
组分B	云母/二氧化钛	0.50	防腐剂、香精	适量
	月桂醇醚硫酸酯钠(30%)	25.00		

三、温和香波

作用温和的温和香波(Mild shampoo)是现今香波发展的重要方向。随着淋浴的流行,每天洗头的人数增多,每周洗头的次数增加,对这类温和香波的需求也就随之增加,这成为一些大的化妆品公司竞争和广告宣传的对象。作用温和的香波包括婴儿香波(Baby shampoo)、天天洗香波(Daily hair shampoo)和不刺激香波(Nonirritating shampoo)等。它们虽名称不同,但其基本功能和组分相近。这类香波的特点是使用温和的表面活性剂,活性物的含量也低,使用性能良好的调理剂,添加可降低表面活性剂刺激作用的辅助表面活性剂和添加剂,选用刺激性低的防腐剂和香精,有时不使用香精或低含量的香精。一般情况下,由于活性物含量较低,故泡沫功能和洗涤功能较一般香波差,粘度可能较低。从其组成看,这类香波是作用温和的调理香波。

有关作用温和的表面活性剂可参看第一篇第三章和本章有关部分。

配方4-2-11　　典型的温和香波配方(质量分数/%)

	1	2	3	4	5
月桂基硫酸酯钠盐(30%)	7	—	—	-	- -
月桂醇醚硫酸酯钠盐(27%)	21	—	- -	24	20
月桂基硫酸酯铵盐(30%)	—	30	—	—	—
月桂基硫酸酯单乙醇胺盐(33%)	—	—	35	—	—
椰油酰胺丙基甜菜碱(30%)	4	3	-	-	—
椰油基二甲基胺氧化物(35%)	2	—	—	—	—
月桂酰肌氨酸钠(30%)	—	—	·	—	6
椰油酰胺两性甘氨酸盐(30%)	—	—	5	6	—
羧甲基牛油基聚丙胺钠盐(27%)		—	—	3	—
椰油基水解动物蛋白三乙醇胺盐(30%)	—	3	—	—	—
椰油酰胺DEA	2.5	2.5	3	2.5	4
防腐剂、香精、着色剂、增稠剂	适量				
去离子水	加至100%				

配方4-2-12　　温和香波[50]（质量分数/%）

月桂醇醚-3硫酸酯钠盐	10.00	二甲基硅氧烷	1.00
椰油酰胺二丙二乙酸二钠	3.50	香精	0.70
椰油酰胺丙基甜菜碱	2.00	二羟甲基二甲基乙内酰脲	0.20
月桂基氨基丙酸	3.50	十六醇	0.12
阳离子羟乙基纤维素	0.05	硬脂醇	0.06
(Polyquaternium-18)		去离子水	加至100.00
乙二醇二硬脂酸酯	2.00		

配方4-2-13　　温和香波[51]（质量分数/%）

十二烷醇单乳酸酯三乙醇胺盐	21.00	防腐剂	0.20
月桂基PEG-10乙酸酯钠盐	4.00	香精	0.20
椰油酰胺两性二丙酸盐	3.00	柠檬酸(调节pH至6.0~6.5)	适量
丙二醇	2.50	去离子水	加至100.00
氯化钠	1.20		

配方4-2-14　　温和香波[52]（质量分数/%）

癸基-*N*-甲基-葡糖酰胺	15.00	2-十二烷基-十六烷基三甲基氯化铵	0.20
月桂醇醚-3磺基琥珀酸酯二钠	5.00	尿囊素	0.10
月桂酸二乙醇酰胺	2.00	防腐剂	0.10
二甲基氯化铵和丙烯酰胺季铵化共聚物	0.10	香精、着色剂	适量
(Merquat550)		去离子水	加至100.00

配方4-2-15　　温和香波[53]（质量分数/%）

癸基呋喃糖苷	10.00	香精	3.00
椰油酰基甲基牛磺酸钾	5.00	去离子水	加至100.00
椰油酰胺DEA	2.00		

配方4-2-16　　低刺激性香波[54]（质量分数/%）

N-月桂酰-*N*-羧甲基-*N*	10.00	月桂酸二乙醇胺	1.00
(2-羟乙基)-乙二胺钠盐		去离子水	加至100.00
月桂基磺基琥珀酸二钠	10.00		

配方4-2-17　　低刺激香波[55]（质量分数/%）

月桂醇醚硫酸酯铵盐	10.00	柠檬酸	0.50
椰油酰胺两性二乙酸盐	3.50	十六醇	0.04
月桂基亚胺基二丙酸钠	3.50	硬脂醇	0.01
烷基聚葡糖苷	3.00	二甲基硅氧烷	1.00
聚乙二醇二硬脂酸酯	3.00	去离子水	加至100.00
二羟甲基二甲基乙内酰脲	0.37		

配方4-2-18　　温和头发清洁液[56](质量分数/%)

月桂醇醚磺基琥珀酸二钠	6.00	-氯化铵共聚物(Polyquaterium-7)	
α-C_{14-16}烯基磺酸钠	5.00	癸酸甘油酯	1.50
C_{9-16}烷基聚葡糖苷	5.00	PEG-60失水山梨醇三硬脂酸酯	0.50
月桂基二甲基胺氧化物	2.00	柠檬酸	0.20
月桂基羟基磺基甜菜碱	0.50	对羟基苯甲酸甲酯	0.30
三聚甘油	2.00	香精	1.00
丙烯酰胺/N,N-二甲基-2-丙烯基-1	2.10	去离子水	加至100.00

配方4-2-19　　低刺激香波[57](质量分数/%)

十二烷基聚葡糖苷	8.00	氯化钠	1.00
聚氧乙烯月桂醇醚乙酸酯钠盐	12.00	香精、着色剂、防腐剂	适量
椰油酰胺DEA	5.00	去离子水	加至100.00
阳离子羟乙基纤维素(JR 400)	0.30		

配方4-2-20　　婴儿香波[49](质量分数/%)

组分A	去离子水	53.00	组分C	柠檬酸(无水)	3.00
	月桂基二甲基氯化铵季铵化羟乙基纤维素	0.50		月桂基酰胺DEA	3.00
	(Polyquaterium-24)			PEG-120甲基葡萄糖二油酸酯	2.00
组分B	椰油酰胺两性丙酸钠(39%)	38.50		防腐剂	适量

配方4-2-21　　婴儿香波[45](质量分数/%)

油酰胺MEA磺基琥珀酸二钠	30.0	氯化钠	3.0
月桂醇醚硫酸酯钠盐(25%)	17.0	着色剂、防腐剂、香精	适量
月桂酰胺丙基甜菜碱	4.0	去离子水	加至100.0

配方4-2-22　　婴儿香波[46](质量分数/%)

组分A	去离子水	47.25	Con.NP)	
	N-椰油酰基谷氨酸三乙醇胺	20.00	椰油基甜菜碱	5.00
组分B	PEG-120甲基葡糖二油酸酯	2.75	椰油酰胺DEA	5.00
组分C	椰油酰胺两性甘氨酸盐(Miranol C2M	20.00	防腐剂、香精	适量

配方4-2-23　　婴儿调理香波[47](质量分数/%)

组分A	去离子水	49.50		二甲基硅氧烷/聚醚(Abil B88183)	0.40
	EDTA-Na_4	0.10		二甲基硅氧烷丙基PG-甜菜碱(Abil B9950)	0.50
组分B	十三烷醇醚硫酸酯钠盐(30%)	40.00	组分E	柠檬酸	适量
组分C	丙二醇、PEG-55丙二醇油酸酯	1.00	组分F	氯化钠	适量
	PEG-150二硬脂酸酯	1.00	组分G	着色剂、香精、防腐剂	适量
组分D	椰油酰胺丙基甜菜碱	7.50			

配方4-2-24　　温和婴儿香波[48](质量分数/%)

月桂醇醚硫酸酯钠盐和镁盐(EO3)、月桂醇醚-8硫酸酯钠盐和镁盐、油醇醚硫酸酯钠盐和镁盐(TexaponASV)	30.00	水解角蛋白	5.00
		月桂醇醚-2	2.00
		氯化钠	0.50
椰油酰胺两性二乙酸盐	7.50	防腐剂	适量
		去离子水	加至100.00

配方4-2-25　　天天洗头香波(Daily hair Shampoo)[47](质量分数/%)

组分A	月桂醇醚硫酸酯钠盐(w=30%)	35.00		动物胶原氨基酸(Hycollan)	3.00
组分B	苯氧基乙醇、对羟苯甲酸甲酯、乙酯、丙酯、丁酯(Phenonip)	0.50		胸腺提取液(胸腺多肽)	5.00
				氯化钠	3.00
	咪唑烷基脲	0.30		香精	0.30
	去离子水	31.40		椰油酰胺丙基甜菜碱	10.00
组分C	PEG-3椰油酰胺硫酸酯镁盐	8.00	组分D	柠檬酸(10%溶液)	0.50
	水解弹性蛋白(Hyolro lastan)	3.00			

配方4-2-26　　天天洗香波(Daily-Use Shampoo)(质量分数/%)

组分A	月桂醇醚硫酸酯钠盐	24.00
	椰油酰胺丙基甜菜碱	6.00
	月桂基聚葡糖(Plantaren 1200 CS/UP)	5.00
	乙二醇二硬脂酸酯、月桂醇醚-4、椰油酰胺丙基甜菜碱	1.50
组分B	阳离子羟乙基纤维素(Ucare Polymer LK)	0.35
组分C	PEG-120甲基葡糖二油酸酯	1.00
组分D	磷脂、霍霍巴油(Jojoba Lposytem Complex)	1.00
	氯化钠	0.30
	防腐剂、香精	适量
组分E	去离子水	加至100.00

四、调 理 香 波

国外市售香波名称常出现调理香波(Conditioning　Shampoo)和香波调理剂(Sha-

mpoo conditioner),两者之间的区别是不明显的,前者首先着重于洗涤性,其次为改善梳理性、手感和外观;后者则主要为减少湿发缠绕,改善干发和湿发的梳理性,防止头发过分地脱脂。

90年代开始,人类的时间意识、价格意识和环境意识都有较大的变化,为了适应消费者这些心理特点,发展起来的一类较新的香波是香波/调理剂复配,并包装在一个瓶中的二合一香波[58]。这样的产品对消费者的吸引力是显而易见的,它用于洗头发和调理头发的时间短,买一种产品与同时买两种产品相比费用较低,用完后弃置空瓶的废物也较少。80年代初P&G公司推出Pert产品为二合一香波(2 in 1),获得较大的成功,后来又推出Head & Shoulders和Vidal Sassoon产品。接着一些公司推出三合一(3 in 1)和全合1(all in 1)等名称的多功能调理香波。尽管二合一香波获得很大的成功,但仍然有一些缺点,经常使用某些调理香波,一些调理剂组分会在头发上吸附积聚(如阳离子聚合物,二甲基硅氧烷等),长期不断地使用,会产生一些不良的结果。一些公司仍然沿袭实践证明可行的洗发和调理两步法,继续发展和销售两种产品。根据工业分析家的估计,1990年二合一香波已占美国17亿美元香波市场8.5%,近几年,又有所增长,最近又趋于平缓。

配方4-2-27　含有阳离子聚合物的阴离子表面活性剂为基质的调理香波[57](质量分数/%)

	1	2	3	4	5
月桂基硫酸酯铵盐(30%)	—	—	—	30	15
月桂醇醚硫酸酯钠盐(27%)	30	27	35	—	15
月桂基硫酸酯三乙醇胺盐(42%)	5				-
椰油酰胺丙基甜菜碱(30%)	6	—	6	8	5
浓缩珠光浆(SLES基)	2.5	—	2	—	
阳离子瓜尔豆胶	0.2	—	0.5	—	—
季铵化水解蛋白	—	—		2	
PEG-15牛油基聚胺	1	—	—	—	2.5
椰油酰胺两性甘氨酸盐(30%)		8	-	-	—
羧甲基牛油基聚丙胺-4钠盐(27%)	—	4	—	—	-
椰油酰胺丙胺氧化物(30%)			2	-	-
椰油基二乙醇酰胺	3	2	-	2.5	1.5
月桂基二乙醇酰胺	—	—	3	-	-
香精,着色剂	适		量		
5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷(10%)	0.2	0.1	—	—	—
凯松-CG(Kathon-CG)(1.5%)	-	0.05	0.1	0.1	0.05
氯化钠	适	量		-	适量
氯化铵	—	—	—	适量	—
羟丙基甲基纤维素	—	—	—	—	0.5
去离子水	加至100	100	100	100	100
柠檬酸(调节pH)	pH5.5	pH6.0	pH6.0	pH5.5	pH6.5

配方4-2-28　　含有季铵盐的调理香波 (质量分数/%)

	1	2	3	4
月桂醇醚硫酸酯钠盐(27%)	33	—	—	
月桂醇醚硫酸酯铵盐(27%)		40	15	36
月桂基硫酸酯铵盐(30%)			30	
月桂醇醚(10EO)羧酸酯钠盐(30%)	15			
椰油酰基丙基甜菜碱(30%)	7	5	—	—
椰油酰胺两性甘氨酸(30%)		—	6	4
PEG-3椰油酰胺	3	—	—	
椰油基二乙醇酰胺		2.5	—	3
月桂基单异丙醇酰胺	-	—	2	
浓缩珠光浆		2.5		
乙二醇单硬脂酸酯		—	2	
硬脂酰胺丙基二甲胺乳酸盐		2.5	—	
十六烷基三甲基氯化铵(30%)	1	—		—
N-(2-羟乙基)-N,N-二甲基-N-2-羟乙基氯化铵(30%)	—		2	
γ-葡糖酰胺丙基二甲基-2-羟乙基氯化铵(60%)	-		—	2
D-泛醇	0.3		—	
二甲基硅氧烷/聚醚		—	0.6	
香精、着色剂		适	量	
5-溴-5-硝基-1,3-二噁烷(10%)	0.15	0.2		0.2
凯松-CG(Kathon-CG)(1.5%)	—		0.05	
羟丙基纤维素		—	0.8	-
氯化铵	—	适量	—	适量
氯化钠	适量	—	—	—
柠檬酸(调节pH)	pH5.5	pH6.0	pH5.5	pH6.0
去离子水	加至100	100	100	100

配方4－2－29　　不含季铵盐的调理香波（质量分数/%）

	1	2	3	4	5
月桂基硫酸酯钠盐(30%)	5	—	—	—	—
月桂醇醚硫酸酯钠盐(27%)	30	36	—	—	—
月桂基硫酸酯单乙醇胺盐(33%)	—	—	—	40	—
月桂基硫酸酯铵盐(30%)	—	—	10	—	6
月桂醇醚硫酸酯铵盐(30%)	—	—	35	—	36
椰油酰胺丙基甜菜碱(30%)	—	9	7	—	—
椰油酰胺丙基羟基磺基甜菜碱(30%)	5	—	—	—	4
羧甲基牛油基聚丙胺－4钠盐(27%)	—	—	—	6	—
月桂基二乙醇酰胺	2	2.5	—	—	—
亚麻油基二乙醇酰胺	—	—	—	3	
浓缩珠光浆	—	—	—	—	3
PEG－55丙二醇油酸酯和丙二醇	—	—	3	—	2.5
季铵－80	—	—	0.2	—	—
二甲基硅氧烷/聚醚	—	—	0.3	0.4	0.3
十六烷基二甲基硅氧烷/聚醚	—	—	0.2	—	—
PPG－5－十六醇醚－10磷酸酯	—	5	—	—	—
水解胶原蛋白	1	—	—	2	—
角蛋白氨基酸(50%)	—	—	—	1	—
D－泛醇	2	0.5	—	—	0.3
二甲基硅氧烷和环状二甲基硅氧烷	—	—	—	—	1
香精、着色剂		适		量	
氯化铵	—	—	适量	—	适量
氯化钠	适量	适量	—	适量	—
二羟甲基二甲乙内酰脲	0.2	—	—	—	—
2－溴－2－硝基－1,3－丙二醇	—	—	0.05	—	0.05
甲基二溴戊二腈和苯氧基乙醇	—	0.1	—	0.1	—
柠檬酸(调节pH值)	pH7.0	pH7.0	pH6.5	pH6.0	pH6.5
去离子水	加至100	100	100	100	100

配方4-2-30　　调理香波[59](质量分数/%)

甲氧基二乙二醇	2.50	凯松-CG(Kathon-CG)	0.10
羟乙基纤维素	0.90	柠檬酸	0.05
羟丙基纤维素	0.10	月桂酰胺DEA	1.50
月桂基硫酸酯铵盐	9.80	二甲基硅氧烷/聚醚	2.00
月桂醇醚硫酸酯铵盐	1.70	去离子水	加至100.00
羟基十六烷基羟乙基二甲基氯化铵	1.00		

配方4-2-31　　调理香波[60](质量分数/%)

月桂基硫酸酯铵盐	10.00	EDTA-Na_4	0.20
月桂醇醚硫酸酯铵盐	6.00	二羟甲基二甲基乙内酰脲	0.10
二硬脂基二甲基氯化铵	0.30	凯松-CG (Kathon-CG)	0.05
月桂酰胺	1.00	着色剂(D&C Yellow #10)	0.0012
氢氧化钠	0.09	去离子水	加至100.00

配方4-2-32　　调理香波[61](质量分数/%)

月桂醇醚硫酸酯钠盐	15.00	PEG-15椰油基丙胺(Polyquat H81)	2.00
椰油酰胺丙基甜菜碱	5.00	去离子水	加至100.00
月桂酸	1.00		

配方4-2-33　　阳离子香波[62](质量分数/%)

十二月基二甲基铵己内酰胺溴化物	20.00	丙二醇	7.00
月桂酸二乙醇酰胺	2.00	去离子水	加至100.00
阳离子纤维素	1.00		

配方4-2-34　　调理香波[63](质量分数/%)

瓜尔豆胶羟丙基三甲基氯化铵	1.50	月桂醇醚硫酸酯铵盐	6.14
亚麻油酰胺丙基三甲基氯化铵	1.65	十六-十八醇辛酸酯	2.00
亚油酰胺丙基PG-二甲基氯化铵	0.60	去离子水	加至100.00
月桂基硫酸酯铵盐	6.14		

配方4-2-35　　调理香波[64](质量分数/%)

椰油基烷基-N-甲基葡糖酰胺	3.50	十六醇	0.42
椰油基烷基三乙二醇硫酸酯铵盐	13.50	硬脂醇	0.18
乙二醇二硬脂酸酯	3.00	柠檬酸	0.16
二甲基硅氧烷	1.00	香精	0.65
氯化铵	3.00	防腐剂	适量
三-十六烷基甲基氯化铵	0.50	去离子水	加至100.00

配方4-2-36　　调理香波[65]（质量分数/%）

月桂基硫酸酯铵盐	13.50	三-十六烷基甲基氯化铵	0.50
月桂醇醚硫酸酯铵盐	4.00	聚二甲基硅氧硅/硅橡胶(60∶40)	2.85
二甲苯磺酸铵	1.40	MQ硅树脂/挥发性环状二甲基硅氧烷	0.15
乙二醇二硬脂酸酯	2.00	着色剂	0.64
椰油酰胺MEA	1.00	香精	1.20
十六醇	0.42	防腐剂	0.03
硬脂醇	0.18	去离子水	加至100.00

配方4-2-37　含二甲基硅氧烷磷酸基甜菜碱的调理香波[29]（质量分数/%）

组分A	去离子水	57.80
	月桂醇醚硫酸酯钠盐(70%)	20.00
	椰油酰胺丙基甜菜碱	1.60
	椰油酰胺丙基二甲胺/二甲基硅氧烷、聚醚磷酸酯共聚物(Pacosil CAP-1240)	2.00
	癸基聚葡糖	8.00
	月桂酰胺DEA	2.00
	PEG-3二硬脂酸酯	2.40
	氯化钠	0.80
	PEG-120甲基葡糖二油酸酯	2.40
	二甲基硅氧烷聚醚磷酸酯(Pecosil PS-100)	2.00
组分B	丙二醇、咪唑烷基脲、对羟基苯甲酸甲酯和丙酯	1.00
组分C	着色剂	适量
组分D	香精	适量
	柠檬酸(10%水溶液，pH调至5.0~6.0)	适量

配方4-2-38　　温和调理香波[66]（质量分数/%）

2-月桂基-2羟乙基磷酸酯钠盐	10.00	$EDTA-Na_2$	0.10
月桂酸钠	3.00	去离子水	加至100.00
月桂醇醚硫酸酯钠盐	3.00	防腐剂	适量
椰油酰胺丙基甜菜碱	3.00		

配方4-2-39　　调理香波[67]（质量分数/%）

二甲基硅氧烷(*M*r 900000)	0.30	椰油酰胺DEA	2.00
癸基甲基环状五聚二甲基硅氧烷	1.20	阳离子纤维素	0.10
聚丙烯酸树脂(Carbopol 940)	1.00	乙醇	3.00
三乙二醇三癸醇醚乙酸酯钠盐	0.30	去离子水	加至100.00
月桂醇醚(3)硫酸酯钠盐	15.00		
聚氧乙烯醚乙桂酰基单乙醇胺磺基琥珀酸单酯二钠盐	20.00		

配方4-2-40　　二合一调理香波[47]（质量分数/%）

组分A	去离子水	33.25
	阳离子羟乙基纤维素(Quatrisooft Polymer LM-200)	0.50
组分B	聚乙二醇PEG-14M(Polgox WSR-205)	2.00
	甲基丙烯酰基乙基甜菜碱/甲基丙烯酸酯共聚物(Amersette)	2.00
组分C	月桂基硫酸酯铵盐(28%)	43.00
	月桂醇醚-3硫酸酯铵盐(28%)	14.00
	柠檬酸(无水，调节pH值)	pH6
	月桂酰胺DEA	1.50
	月桂基甲基葡萄糖聚氧乙烯-10羟丙基二甲基氯化铵(Glucquat 100)	2.50
组分D	乙二醇二硬脂酸酯	0.75
	十六醇	0.25
	硬脂醇	0.25
组分E	防腐剂	适量

配方4-2-41　　三合一调理香波[47]（质量分数/%）

组分A	月桂基硫酸酯铵盐	65.00
	异硬脂酰胺丙基玛琳乳酸酯(Mackanate 426)	6.00
	二甲基硅氧烷聚醚磺基琥珀酸酯二钠盐(Mackanate DC-30)	4.00
	乙二醇二硬脂酸酯	1.00
	棕榈核油基酰胺MEA	2.00
组分B	聚季铵-7(Mackernium 007)	0.80
组分C	香精、着色剂	适量
	二羟甲基二甲基乙内酰脲、对羟基苯甲酸甲酯	适量
	去离子水	加至100.00

配方4-2-42　　二合一调理香波[48]（质量分数/%）

组分A	甲基椰油酰基牛磺酸钠(30%)	35.00		柠檬酸	0.20
	月桂醇醚硫酸酯钠盐(27%)	15.00		对羟基苯甲酸甲酯	0.10
	月桂基甜菜碱(30%)	15.00	组分B	氢化卵磷脂	0.10
	羊毛酰基丙胺乙基二甲基铵硫酸甲酯，二聚丙二醇(Quaterium-33)	3.00		甘油	2.00
				去离子水	加至100.00
	月桂酰胺DEA	4.00	组分C	二甲基硅氧烷、聚甘油-10月桂酸酯、甘油	2.00
	乙二醇硬脂酸酯	2.00			
	十六醇	0.50		去离子水	2.00
	EDTA-Na_2	0.20			

配方4-2-43　　二合一调理香波[48]（质量分数/%）

组分A	阳离子羟乙基纤维素(Celquatse 230M)	0.35	组分E	二甲基硅氧烷	1.00
组分B	去离子水	41.05	组分F	凯松 CG(Kathon-CG)	0.10
组分C	月桂醇醚硫酸酯钠盐(27%)	40.00		香精	适量
	去离子水	13.50	组分G	氢氧化钠(25%水溶液，调节pH值)	pH6~6.5
组分D	月桂酰胺DEA	4.00			

配方4-2-44　　　　二合一调理香波[48](质量分数/%)

组分A	月桂醇醚硫酸脂钠盐	35.00	组分C	去离子水	28.40
	PEG-3椰油酰胺硫酸镁(Genapol AMG)	8.00		甘油	5.00
	椰油酰谷氨酸钠	5.00		椰油酰胺丙基甜菜碱	10.00
组分B	二甲基硅氧烷聚醚	0.50		月桂醇醚-3	1.80
	聚季铵-7	5.00		防腐剂、着色剂	适量
	香精	0.30	组分D	氯化钠	1.00

配方4-2-45　　　　二合一珠光调理香波[48](质量分数/%)

组分A	去离子水	60.35		椰油酰基肌氨酸	3.00
组分B	硅酸铝镁(Vegum HS)	1.30	组分E	硬脂基三甲基氯化铵(25%)	3.00
组分C	羟丙基瓜尔豆胶(Jaguar HP-60)	1.30	组分F	云母/二氧化钛	1.00
组分D	柠檬酸	0.05		氢氧化钠(25%溶液，调节pH)	pH6.0
	月桂基硫酸酯铵盐(30%)	30.00		防腐剂、香精、着色剂	适量

配方4-2-46　　三合一(洗涤、调理和定型)调理香波[48](质量分数/%)

组分A	月桂醇醚硫酸酯钠盐(27%)	45.00		(NEO-PCL Water Solnble N)	
	椰油酰胺丙基甜菜碱	10.00	组分B	去离子水	34.10
	椰油酰胺MEA	2.00		PVP/VA共聚物(PVP/VA64P)	2.50
	乙二醇二硬脂酸酯	1.50		氯化钠	1.00
	十六醇	1.50		柠檬酸(10%水溶液)	0.40
	二甲基硅氧烷	1.00	组分C	香精	0.50
	十二烷醇醚-9和PEG-5辛酸酯	0.50			

五、去头屑香波

配方4-2-47　　去头屑香波(Antidandruff Shampoos)典型配方[5](质量分数/%)

	1	2	3	4	5
月桂醇醚硫酸酯钠盐(27%)	40	-	25	—	--
月桂醇醚硫酸酯铵盐(30%)	—	--	—	20	—
月桂基硫酸酯铵盐(30%)	—	—	—	15	30
月桂基硫酸酯三乙醇胺盐(40%)	—	42	15	—	—
椰油酰胺丙基甜菜碱(30%)	9	—	8	—	—
椰油酰胺两性甘氨酸(30%)	—		—	5	6
月桂基/棕榈基二乙醇酰胺和丙二醇(80/20)	—	4	—	—	—
椰油基二乙醇酰胺	2.5	—	1.5	2	3
二乙二醇单/双硬脂酸酯	—		3.5		—
浓缩珠光浆	2.5		—	—	—
十一烯酸单乙醇酰胺磺基琥珀酸钠(50%)	—	—	—	5	—
吡啶硫酮锌(48%)	2	4	2	—	—
羟甲辛吡酮(Octopirox)	—	—	--	—	0.7

续表

	1	2	3	4	5
羟乙基纤维素	—	0.5	—	—	—
硅酸铝镁		1	—	—	—
膨润土	1	—	—		
聚丙烯酸树脂(Carbopol 934)	—	—	0.25	—	—
氢氧化钠(调节pH值)	—		pH5.5	—	—
柠檬酸(调节pH值)	—			pH6.5	pH6.0
香精、着色剂、防腐剂					
氯化铵	—	—	—	适	量
去离子水	加至100	100	100	100	100

配方4-2-48　　去头屑香波[66](质量分数/%)

月桂醇醚硫酸酯铵盐(30%)	14.94	液态二甲基硅氧烷	0.50
月桂基硫酸酯铵盐(30%)	3.15	吡啶硫酮锌(7.7μm)	1.00
二乙醇双硬脂酸酯	3.00	十六醇	0.42
椰油基单乙醇酰胺	2.58	硬脂醇	0.18
聚乙二醇(PEG M_r 546)	2.00	着色剂、香精、防腐剂	适量
二甲基硅氧烷胶	0.50	去离子水	加至100.00

配方4-2-49　　去头屑香波[47](质量分数/%)

组分A	去离子水	加至100.00		吡啶硫酮锌	1.20
	月桂基硫酸酯铵盐(30%)	15.00	组分C	防腐剂	适量
	椰油酰胺DEA	2.00	组分D	柠檬酸(50%)或氢氧化钠(50%)(调节pH值)	适量
组分B	二(氢化)牛油脂基邻苯二甲酸酰胺*(Stepan TAB-2)	5.00	组分E	氯化铵(调节粘度)	适量

* 有效的悬浮分散剂，见参考文献(14)

配方4-2-50　　去头屑香波[47](质量分数/%)

组分A	去离子水	37.50		椰油酰胺DEA	3.00
	硅酸铝镁(5%溶液)	10.00		丙二醇、咪唑烷基脲、对羟基苯甲酸甲酯和丙酯	1.00
组分B	椰油基甜菜碱	6.00	组分D	吡啶硫酮锌	2.00
	月桂基硫酸酯铵盐	25.00	组分E	着色剂、香精	适量
	油酰PEG-2磺基琥珀酸酯二钠盐	15.00			
组分C	羟丙基瓜尔豆胶	0.50			

配方4-2-51　　去头屑香波[47](质量分数/%)

组分A	去离子水	15.00		咪唑烷基脲	0.30
	羟甲辛吡酮(Octopirox)	0.75		动物胶原氨基酸(Hycollan)	3.00
组分B	月桂醇醚硫酸酯钠盐	40.00		水解弹性蛋白(Hydrolastan)	3.00
	PEG-3椰油酰胺硫酸镁	8.00		胸腺提取液(胸腺多肽)	5.00
组分C	去离子水	19.15	组分D	香精	0.30
	苯氧基乙醇，对羟基甲酸甲酯、乙酯、丙酯和丁酯	0.50	组分E	柠檬酸(10%)	2.00

配方4-2-52　　头屑控制香波[47](质量分数/%)

组分A	硅酸铝镁	0.50	组分B	月桂酰胺DEA(在45°C熔化后加入)	3.00
	去离子水	41.90		吐温-80和胶体硫(Biosulphur Fluid CLR)	1.00
	月桂基硫酸酯钠盐(30%)	50.00		氯化钠	0.60
	乙二醇单硬脂酸酯	3.00		防腐剂、香精、着色剂	适量

配方4-2-53　　减少头屑香波[49](质量分数/%)

组分A	去离子水	58.60	组分B	季铵化聚乙烯吡咯烷酮/二甲胺乙基丙烯酸酯(Gafquat 755)	2.00
	二羟乙磺酸己氧苯脒(Hexamidime dicsethionate) (Elestab HP100)	0.10		十一烯酰水解胶原钾	2.00
	防腐剂	2.00		椰油酰胺丙基甜菜碱	8.00
	PEG-120甲基葡糖二油酸酯	1.00		油酰胺DEA	1.30
	月桂醇醚硫酸酯钠盐(70%)	25.00			

配方4-2-54　　硫化硒去头皮香波[46](质量分数/%)

组分A	硅酸铝镁(Veegum HS)	1.20	组分B	羟丙基纤维素	1.20
	去离子水	30.00		硫化硒	1.00
	二氧化钛	1.00		去离子水	50.77
	丙二醇	1.00	组分C	月桂酰肌氨酸钠	8.50
	柠檬酸	0.08		椰油酰胺丙基甜菜碱	5.00
	环己烯亚胺(克菌丹)	0.25		着色剂、香精	适量

六、凝胶型香波

凝胶型香波(Clear gel Shampoo)是透明香波的变种，由于外观透明清澈，可配各种着色剂，制成外观诱人的产品。近年来，这类产品也开始流行。这类香波的组分与透明香波接近，主要添加水溶性聚合物改变体系的流变性质，一些两性表面活性剂，如甜菜碱、*N*-脂酰谷氨酸等也有助于透明凝胶的形成。这类制品在制备过程中应特别注意水中钙和镁离子引起的混浊和体系浊点变化。制备清澈透明、稳定性良好的产品，其体系中组分的配伍性是主要的问题。

配方4-2-55　　凝胶型香波(质量分数/%)

月桂基硫酸酯三乙醇胺盐(40%)	40	香精、防腐剂、着色剂	适量
月桂基二乙醇酰胺	3	去离子水	加至100
羟乙基纤维素	2		

配方4-2-56　　凝胶型香波(质量分数/%)

椰油酰胺两性乙酸钠(Miranol C2M, Conc)	15.0	羟丙基甲基纤维素	1.0
月桂基硫酸酯三乙醇胺盐(40%)	25.0	着色剂、防腐剂、香精	适量
椰油基二乙醇酰胺	10.0	去离子水	加至100.0

配方4-2-57　凝胶型香波[46]（质量分数/%）

月桂基硫酸酯三乙醇胺盐(30%)	20.0	对羟基苯甲酸甲酯	0.2
月桂基硫酸酯钠盐(30%)	8.0	羟乙基纤维素	0.5
月桂酰胺DEA	9.0	热水(去离子水)	61.3
部分水解胶原	1.0		

配方4-2-58　凝胶型香波[47]（质量分数/%）

杏仁油酰胺丙基乙基二甲基铵硫酸乙酯(90%)	0.60	椰油酰胺丙胺氧化物(35%)	3.80
杏仁油酰胺丙基甜菜碱(40%)	12.60	月桂基硫酸酯钠盐(30%)	25.10
		去离子水	加至100.00

七、其他类型的香波

市售的香波名称各种各样、功能也多样化，有些公司为突出产品的特性和广告宣传，使用一些新的名称，有时沿用下来，逐渐形成一类型产品；有的则随着市场变化而消失。

(一) 抗积聚香波(Anti-build-up shampoos)

长期使用调理剂和定型发类产品会造成调理剂，如阳离子聚合物、二甲基烷氧烷等、定型发胶和摩丝的树脂的积聚。抗积聚香波的作用是隔一段时间使用它一次，以清除其积聚物质。这类香波组成较简单，它有良好的洗涤作用，不添加调理剂，略偏碱性，一般含有过量、温和的碱，如三乙醇胺。

配方4-2-59　防积聚香波（质量分数/%）

	1	2
月桂基硫酸酯钠盐(30%)	10	—
月桂基肌氨酸钠盐(30%)	6	—
月桂醇醚硫酸酯钠盐(27%)	24	20
椰油基氧化胺	-	3
椰油基二乙醇酰胺	—	2
月桂基二乙醇酰胺	2	—
D-泛醇		0.4
三乙醇胺(调节pH值)	pH8.5	pH8.5
氯化钠	适量	适量
凯松-CG(Kathon-CG)(1.5%)	-	0.05
苯氧基乙醇和甲基二溴戊二腈	0.05	—
去离子水	加至100	100

(二) 游泳者除氯香波

配方4-2-60　除氯香波[69]（质量分数/%）

L-蛋氨酸	0.50	甘油	1.00
十六醇	1.00	去离子水	加至100.00
月桂基硫酸酯钠盐	0.20		

配方4－2－61　　　　游泳运动员用香波[5](质量分数/%)

月桂醇醚硫酸酯钠盐(27%)	36	硫代硫酸钠	0.3
椰油酰胺两性甘氨酸盐(30%)	6	柠檬酸(调节pH值)	pH7.0
浓缩珠光浆	2.5	氯化钠	适量
椰油基二乙醇酰胺	2.5	丙二醇和5－溴－5－硝基－1,3－二噁烷	0.15
尿素	2	去离子水	加至100

(三) 防晒香波(UV－protection shampoo)

配方4－2－62　　　　防晒香波[5](质量分数/%)

	1	2
月桂醇醚硫酸酯钠盐(27%)	40	40
椰油酰胺丙基甜菜碱(30%)	6	10
浓缩珠光浆	—	2
椰油基二乙醇酰胺	3	4
聚季铵－7(8%)	2	—
二甲基对氨基苯甲酸辛酯	0.3	—
二苯(甲)酮－4	0.2	—
二甲基对氨基苯甲酸酯/乙基－十六－十八烷基二甲基铵甲苯磺酸盐		1
柠檬酸(调节pH值)	pH6.5	pH6.0
氯化钠	适量	—
凯松－CG(Kathon－CG)	0.03	—
苯氧基乙醇和甲基二溴戊二腈	—	0.05
丙二醇和5－溴－5－硝基－1,3－二噁烷	0.1	—
去离子水	加至100	100

(四) 酸性—平衡香波(Acid—blanced shampoo)

为了减少皮肤和头发的损伤，普遍认为微酸性香波是有利的，这种称为酸性－平衡香波可防止头发溶胀，使发干鳞片紧密扁平，因而，减少渗透作用，保持头发光泽。使用阳离子调理剂、氧化胺和两性表面活性剂时，微酸性的调理作用较好，但对泡沫和洗涤功能有影响。市售香波的pH5.5～7.0之间。酸度调节剂常用柠檬酸、乳酸或相应的缓冲液。

配方4－2－63　　　　酸性－平衡香波(质量分数/%)

椰油酰胺两性二酸钠(50%)	20	月桂醇醚	8
椰油酰胺丙胺氧化物	5	乳酸(调节pH值)	pH6
月桂基二乙醇酰胺	2.5	去离子水	加至100

配方4－2－64　　　　酸性－平衡香波(质量分数/%)

月桂基硫酸酯铵盐	40	水解动物蛋白	1.5
椰油酰胺丙基甜菜碱	15	香精、防腐剂、着色剂	适量
月桂基二乙醇酰胺	4	柠檬酸(调节pH值)	pH5.4
PPG－5十六醇醚－10磷酸酯	3	去离子水	加至100

配方4－2－65　　抗缠绕酸性香波[47]（质量分数/%）

组分A	椰油酰胺丙基甜菜碱(30%)	30.00		PEG－40氢化蓖麻油、吐温－20、壬基酚醚－11	2.00
	丙二醇、水、柠檬提取物	5.00		椰油酰胺DEA	3.00
	柠檬酸	0.50	组分C	去离子水	53.00
组分B	山梨醇脂肪酸酯(Antistatique WL879)	1.00		防腐剂	适量
	硬脂基三甲基氯化铵	4.00		水溶性香精	0.50
	PEG－6000二硬脂酸酯	1.00			

配方4－2－66　　酸性调理香波[46]（质量分数/%）

月桂基硫酸酯铵盐(28%)	50.0	柠檬酸(调节pH值)	pH5.0
月桂酰肌氨酸钠(30%)	10.0	防腐剂、香精	适量
二甲基硬脂胺	1.5	去离子水	加至100
EDTA－Na_2	0.2		

（五）各类型头发香波

配方4－2－67　　干性头发用香波[47]（质量分数/%）

组分A	月桂基硫酸酯二乙醇胺盐(30%)	35.00	组分B	羊毛油、羊毛醇醇－20	2.00
	月桂基甜菜碱	2.00		防腐剂、香精	适量
	椰油酰胺DEA	5.00		去离子水	加至100.00
	D－泛醇	0.20			

配方4－2－68　　干性头发调理香波[47]（质量分数/%）

组分A	月桂基硫酸酯二乙醇胺盐(30%)	15.00	组分D	着色剂、香精	适量
	月桂基硫酸酯钠盐	10.00		水解动物蛋白	0.10
	月桂基吡咯烷酮	3.00		丙二醇、咪唑烷基脲、对羟基苯甲酸甲酯和丙酯	1.00
组分B	硬脂酸甘油酯	1.00			
组分C	乙烯吡咯烷酮/异丁烯酰胺丙基三甲基氯化铵共聚物(Gafquat HS－100)	5.00	组分E	柠檬酸(30%)	适量
			组分F	去离子水	加至100.00

配方4－2－69　　高泡油性头发香波（质量分数/%）

月桂酰肌氨酸钠(30%)	25.00	椰油酰胺MEA	2.00
月桂基硫酸酯钠盐(38%)	15.00	EDTA－Na_2	0.20
月桂醇醚－1硫酸酯钠盐(27%)	15.00	香精、防腐剂	适量
氯化钠	4.00	去离子水	加至100.00

配方4－2－70　　刺激头发生长香波[70]（质量分数/%）

月桂醇醚硫酸酯钠盐(30%)	41.40	PEG－15椰油基聚胺(Polyquat H)	1.50
月桂基甜菜碱	4.00	*l*－酪氨酰精氨酸	10.00
椰油酰胺DEA	1.50	防腐剂、着色剂、香精	适量
油醇醚－3磷酸酯	1.00	去离子水	加至100.00

配方4-2-71 含羟基乙酸香波[21](质量分数/%)

月桂醇醚硫酸酯钠盐(70%)	15.00	2-苄氧基乙醇	5.00
羟基乙酸	2.00	去离子水	加至100.00
羟基乙酸钠	1.50		

参考文献

〔1〕 Growth Forecast in U.K. Haircare Market, S.C.C.P., 69(10),82(1993)

〔2〕 Wilkinson, J.B. eds, Shampoos, in Harry's Cosmeticology, 7th, Chemical Publishing Company, Inc., New York, 1982, pp. 427~469

〔3〕 Powers, D.H. et al, Shampoos, in Cosmetic Science and Technology, Vol.2, Balsam, M.S. et al Eds, John Wiley & Son, Inc., U.S.A. 1972, 73~116

〔4〕 Markland, W.R., Shampoos, in The Chemistry and Manufacture of Cosmetics, 2nd Ed., Vol. Ⅳ, de Navarre, M.G. eds, Continental Press, 1975, pp. 1283~1312

〔5〕 Williams, D.F. et al, Chemistry and Technology of the Cosmetics and Toiletries Industry, Blackie Academic & Professional, London, 1992, pp. 32~54

〔6〕 Knowlton, J. et al, Handbook of Cosmetic Science and Technology, 1st Ed., Elsevier Advanced Technology. Oxford, 1993,pp. 201~232

〔7〕 Barker,G., Surfactants in Shampoos, in Surfactants in Cosmetics, Rieger, M.M. eds, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1985, pp.251~292

〔8〕 Kintish, L., Shampoos Get Specific, S.C.C.S. Vol.71, No.10, 20~30(1995)

〔9〕 Conference report: Affairs of the Hair, SPC, Vol.68, No.6, 61~68(1995)

〔10〕 Hair Options, SPC, Vol.68,No.11, 17~19(1995)

〔11〕 Fox, C., An Introduction to the Formulation of Shampoos, Cosmetics & Toiletries, Vol.103, No.3,25~58(1988)

〔12〕 Fox, C., Shampoos Components -1985, Cosmetics & Toiletries, Vol.100, No.3, 31~47(1985)

〔13〕 M.ЮПЛЕТНЕВ.《现代化妆卫生洗涤剂——香波》,见《日用化学工业译丛》,1988(2), 42~46页。

〔14〕 Sajic, B. et al, Multifunctional Shampoos; A New Formulation Approach, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.5, 103~107(1992)

〔15〕 Porter, M.R., Handbook of Surfactants, Blackie Academic & Professional, London, 1993

〔16〕 Schueller, R. et al, Surfactant Science, Cosmetics & Toiletries, Vol.109, No.8, 33~39(1993)

〔17〕 Rieger, M., Surfactants in Shampoos, Cosmetics & Toiletries, Vol.103, No.3, 62(1988)

〔18〕 C&T Editor, Surfactant Encyclopedia, Cosmetics & Toiletries, Vol.104, No.2 67~111(1989)

〔19〕 Rieger, M., Foams in Cosmetics: Functionality and Physical Structure, Cosmetics & Toiletries, Vol. 106, No.3, 57~66(1991)

〔20〕 陆光崇摘译,《低刺激性表面活性剂的开发动向》,见《日用化学品科学》,1995(5),1~4页。

〔21〕 Desai, N.B., Ester of Sucrose and Glucose as Cosmetic Materials, *Cosmetics* & Toiletries, Vol.105, No.2, 99~107(1990)

〔22〕 Schoenberg, T., Sulfosuccinate Surfactants, Cosmetics & Toiletries, Vol.104, No.11, 105~114(1989)
〔23〕 Salka, B., Alkyl Polyglycosidesi Properties and Applications, Cosmetics & Toiletries, Vol.108, No.3, 89~94(1993)
〔24〕 Schueller, R. et al, Conditioning Agents for Hair and Skin, Cosmetics & Toiletries, Vol.110, No.8, 43~47(1995)
〔25〕 Jurczyk, M.F., A New Quaternary Conditioner for Damaged Hair, Cosmetics & Toiletries, Vol.106, No.11, 91~95(1991)
〔26〕 Jurczyk, M.F. Quaternary Ammonium Salt: Application in Hair Conditioners, Cosmetics & Toiletries, Vol.106, No.8, 63~68(1991)
〔27〕 Alardice, A. et al, Hair Conditioning, Quaternary Ammonium Compounds on Various Hair Types, Cosmetics & Toiletries, Vol.108, No.3, 107~109(1993)
〔28〕 O'Lenick, A.J. et al, Silicone Quaternary Compounds, Cosmetics & Toiletries, Vol.109, No.5, 85~91(1994)
〔29〕 Imperante, John, et al, Silicone Phosphobetaines, Cosmetics & Toiletries, Vol.109, No.3, 81~86(1994)
〔30〕 Burmeister, F.et al, Vegetable/Plant Proteins in Shampoos, Cosmetics & Toiletries, Vol.106, No.4, 41~46(1991)
〔31〕 宋美娟译,《护发用角朊肽评价》,见《日用化学工业译丛》,1990(4),41~43页。
〔32〕 李焕珍摘译,《氨基酸及其衍生物对头发的作用和效果》,见《日用化学工业译丛》1988(4),44~46页。
〔33〕 Braida, D. et al, Ceramide: A New Approach to Hair Protection and Conditioning, Cosmetics & Toiletries, Vol.109, No.12, 49~57(1994)
〔34〕 Caellez, J. et al, Anionic and Cationic Compounds in Mixed Systems, Cosmetics & Toiletries, Vol.106, No.4, 49~54(1991)
〔35〕 Harusawa, F. et al, Anionic-Cationic Ion Pairs as Conditioning Agent in Shampoos, Cosmetics & Toiletries, Vol.106, No.4, 35~39(1991)
〔36〕 肖安民摘译,《表面活性剂用新增稠剂》,见《日用化学品科学》1995(5),5~7页。
〔37〕 Havery, D.C. et al, N-Nitrosamines in Cosmetics Products: An Overview, Cosmetics & Toiletries, Vol.109, No.5, 53~62(1994)
〔38〕 Carbopol 1342: A New Polymer which Functions Both As a Thickener and an Emulsifier, BFGoodrich, 1984
〔39〕 Olin Chemical, Omadine Information No. 735-026(1980)
〔40〕 吴鸿选译,《抗头皮屑香波——吡啶硫酮锌用作有效处理剂的观测》,见《日用化学工业译丛》,1987(3),50~52页。
〔41〕 郭俊旺译,《含吡啶酮衍生物的抗头屑护发剂》,见《日用化学工业译丛》,1988(3),51~53页。
〔42〕 Sajic, B. et al, Mulifunctional Shampoos: A New Formulation Approach, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.5, 103~107(1992)
〔43〕 〔德〕赫司特公司,《新型可溶性止痒产品—Octopirox的性能评价及应用》,见《日用化学工业》,1993(4),14~20页。
〔44〕 Watanabe, Y. et al. Clinical Evaluation of Hair Shampoo and Hair Rinse Conditioning Piroctone Olamine, J. Japanese Cosmet. Science Soc., Vol.6, No.2, 79~99(1982)
〔45〕 Shampoo Formulary, Cosmetics & Toiletries, Vol.100, No.3, 71~92(1985)
〔46〕 Shampoo Formulary, Cosmetics & Toiletries, Vol.103, No.3, 97~119(1988)

〔47〕 Shampoo & Conditioners Formulary, Cosmetics & Toiletries, Vol.106, No.4, 83～100(1991)
〔48〕 Hair Care Formulary, Cosmetics & Toiletries, Vol.108, No.3, 119～138(1993)
〔49〕 Fox, C., Hair Care Literature and Patent Review, Cosmetics & Toiletries, Vol.108, No. 3, 29～57(1993)
〔50〕 WO 93 18,737(1993)
〔51〕 EP 559,375(1993)
〔52〕 JP 04,210,623(1992)
〔53〕 JP 03,174,499(1991)
〔54〕 JP 04,117,321(1992)
〔55〕 WO 92 04,882(1992)
〔56〕 DE 4,231,661(1993)
〔57〕 JP 04 18,494(1992)
〔58〕 Shaw, A.H., A Two For－One Deal, SCCP, Vol.67, No.10, 36～38(1991)
〔59〕 US 5,145,607(1993)
〔60〕 US 5,078,990(1991)
〔61〕 JP05 04,909(1993)
〔62〕 JP63,150,387(1988)
〔63〕 EP 511,652(1992)
〔64〕 WO 92 05,764(1992)
〔65〕 WO 92 10,161(1992)
〔66〕 JP04, 103,522(1992)
〔67〕 JP05 58,852(1993)
〔68〕 WO 92 14,440(1992)
〔69〕 JP03, 153,616(1991)
〔70〕 WO94 09,750(1994)
〔71〕 DE 4,342,075(1993)

第三章 护发制品

护发制品的作用是使头发保持天然的、健康和美观的外表，赋予头发光泽、柔软和生气。市场上护发制品的名称繁多，因此，存在一些混乱，较早时期使用养发水(Hair tonics)、润丝(Rinses)，后来又出现护发素(Conditioners)、焗油(Hot oil)。Harry[1]试图区分护发素、润丝和养发水，但这种分类在现今护发制品的市场中已日趋含糊，润丝、护发素、强力护发素(Oeep Conditioner)、香脂(Balsam)、发乳、膏状润丝(Cream rinses)和焗油等名称在市场上常常互换作用[2-3]。

根据现今护发制品的发展，护发制品可分为两大类：(a)用于治疗或舒缓头发和头皮有关的不适或疾病的疗效护发制品，如止头屑、防脱发和油性头发及头皮制品，这类制品常称为养发水(Hair tonics)。(b)护发素，其主要目的是为改善、恢复和保持头发的调理性、润丝也属于这类制品。传统的润丝主要在香波或皂类洗发后使用，再用水冲洗，目的是改善头发的梳理性、防止头发缠绕。近年来，护发素和润丝的区别则不明显，有些公司还使用润丝－护发素(Rinses－conditioner)名称。不管是护发还是润丝，其主要要求是提供调理作用。

护发素是一种主要的护发制品，在护发制品市场中占较大的份额，润丝已较少使用，养发水属特殊用途化妆品。

第一节 护发制品概述

一、护发素的功能和分类

在使用肥皂洗头的时代，洗发后为保持良好的触感，一般使用植物油、鸡蛋黄或蛋清、柠檬汁再擦洗、冲洗，使洗后头发具有柔软和光泽的外观。现今，虽然使用较温和的调理香波，但不免也会造成头发过度脱脂和某些调理剂的积聚，此外，随着头发漂白、烫发、染发，定型发胶、摩丝的使用，洗头频度的增加，日晒和环境的污染，也会使头发受到不同程度的损伤。这样，在一定程度上增加了对头发调理剂和护发制品的需要。

(一) 护发素必备的功能

① 能改善干梳和湿梳性能，使头发不会缠绕。

② 具有抗静电作用，使头发不会飘拂。

③ 能赋予头发光泽。

④ 能保护头发表面，增加头发的体感。

除上述的这些基本要求外，根据不同的需要，还有一些专门的功能，如改善卷曲头发的保持能力(定型作用)，修复受损伤的头发，润湿头发和抑制头屑或皮脂分泌等。

(二) 护发素的分类

护发素的品种繁多，可按不同的形态、不同的功能或不同的使用方法进行分类。

按照形态，护发素可分为透明液体、稠的乳液和膏体、凝胶状、气雾剂型和面膜型等。

按照功能，护发素可分为正常头发用护发素、干性头发用护发素、受损头发用护发素、头屑性头发用护发素、有定型作用的护发素、防晒护发素和染发用护发素等。

按照使用方法，护发素可分为用后需冲洗干净的护发素(Rinse－off)、用后不需冲洗和留在头发上的护发素(leave－on)和焗油型护发素(Hot oil)。一般的护发素用后需冲洗干净，不需冲洗的护发素多数为喷剂型或凝胶型。焗油型护发素使用后，需焗20～30min，调理作用较强，常在发廊里进行。

二、护发素的配方组成和制造工艺

护发素有各种各样的剂型，市售护发素主要为乳液状，近年来，透明型也开始流行。护发素的主要配方组成如表4－3－1所示。

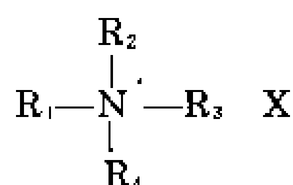
表 4－3－1　　护发素的配方组成

结构成分	主要功能	代表性原料
主要表面活性剂	乳化作用，抗静电作用，抑菌作用	季铵盐类阳离子表面活性剂
辅助表面活性剂	乳化作用	非离子表面活性剂
阳离子聚合物	调理作用，抗静电作用，流变性调节，头发定型	季铵化的羟乙基纤维素、水解蛋白、二甲基硅氧烷、壳多糖等
基质制剂	形成稠厚基质，过脂剂	脂肪醇、蜡类、硬脂酸酯类
油分	调理剂、过脂剂	各种植物油、乙氧基化植物油、三甘油酯、支链脂肪醇类、支链脂肪酸酯
增稠剂	调节粘度，改善流变性能	某些盐类、羟乙基纤维素、聚丙烯酸树脂
香精	赋香	酸性稳定的香精
防腐剂	抑制微生物生长	对羟基苯甲酸酯类、凯松－CG
螯合剂	防止钙和镁离子沉淀，对防腐剂有增效作用	EDTA盐类
抗氧化剂	防止油脂类化合物氧化酸败	BHT、BHA、生育酚
着色剂和珠光剂	赋色，改善外观	酸性稳定的水溶性或水散着色剂
酸度调节剂稀释剂	控制和调节pH值调节粘度和流变性	柠檬酸、乳酸、水、乙醇
其他活性成分	赋予各种功能，如去头屑、定型、润湿等	ZPT、PCA－Na、泛醇等

护发素的制造工艺与乳液相同，即分别将水相和油相加热，然后混合，进行乳化，冷却后即可制得成品。如使用高速均质器，产品的质地更幼滑。由于水相/油相比较高，可使用低能乳化法进行乳化(第二篇第四章)。

第二节　护发素中使用的季铵盐调理剂的比较[4~6]

护发素中最常用的活性调理剂是季铵盐类阳离子表面活性剂，它有如下通式:

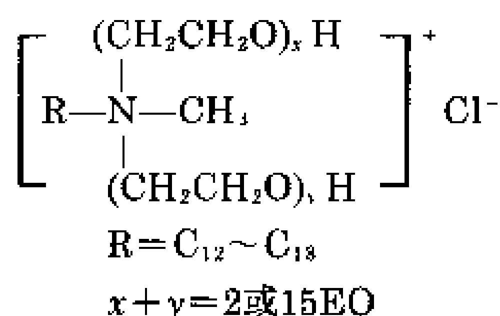


其中，X为无表面活性的阴离子，如Cl^-，Br^-和$CH_3OSO_3^-$等；R_1、R_2、R_3和R_4是烷基或其它基团，一般情况下，季铵基是由2～3个甲基和1～2个长链脂肪酸烷基所组成。

季铵盐被用作护发素的主要调理剂的原因，首先是因为季铵盐含有带正电荷的氮原子，1～2个脂肪酸烷基包绕着它，这样的化学结构使它对毛发的亲合性较好，成为较理想的头发调理剂；其次，季铵盐在无竞争对手的情况下已在化妆品和洗涤用品工业中流行多年，积累了大量的数据和资料，证实其功能、稳定性和安全性。此外，季铵盐是当今成本效益最好调理剂之一。季铵盐品种多样性，可满足各种配方的需要。

一、常用作头发调理剂的季铵盐

常用作头发调理剂的季铵盐包括如下几种：[4~5]



$R=C_{12}\sim C_{18}$

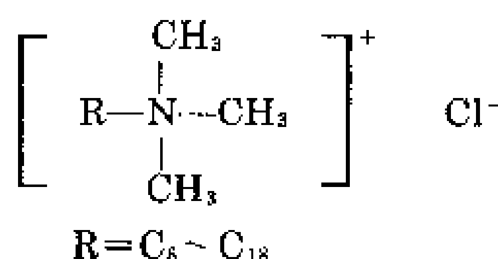
$x+y=2$或15EO

乙氧基化季铵盐：

PEG－2椰油基甲基氯化铵，PEG－15椰油基甲基氯化铵

PEG－2油酸脂基甲基氯化铵，PEG－2硬脂基甲基氯化铵

PEG－15硬脂基甲基氯化铵



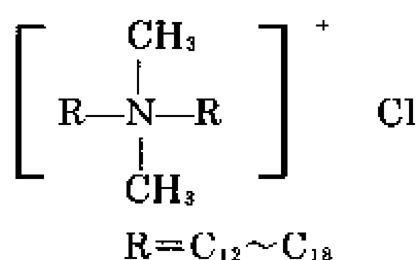
$R=C_8\sim C_{18}$

烷基三甲基氯化铵：

月桂基三甲基氯化铵，椰油基三甲基氯化铵

十六烷基三甲基氯化铵，豆油脂基三甲基氯化铵

牛油脂基三甲基氯化铵，硬脂基三甲基氯化铵

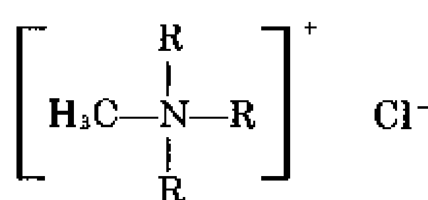


$R=C_{12}\sim C_{18}$

双烷基二甲基氯化铵：

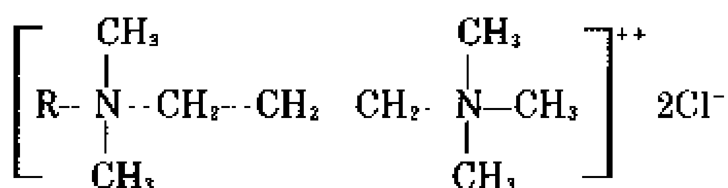
双椰油基二甲基氯化铵，双牛油脂基二甲基氯化铵

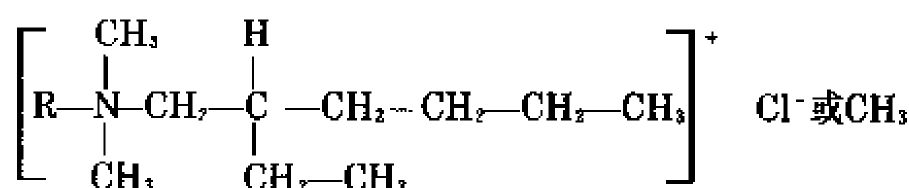
(Quaternium－18)，双硬脂基二甲基氯化铵



三烷基甲基氯化铵：

三－十六烷基甲基氯化铵





双季铵盐：

牛油脂基二甲基胺基丙基三甲基二氯化铵

氢化牛油脂基辛基二甲基氯化铵或硫酸甲酯铵盐

二、常用季铵盐调理剂性质的比较

Jurczyk[4~5]和Allardice[6]等人对常用季铵盐的调理性质进行比较，其中包括：溶解度、阳离子的直接性(即季铵盐在头发上粘附能力)、在头发残留量、湿梳性能、干梳性能、抗静电性能、抗缠绕性能、光泽、体感和卷曲保持性能等。其方法是通过受过训练的专家感观评价，进行5级计分，5分为最好，1分为最差(对比样品)。现将有关结果分述如下：

(一) 季铵盐调理剂性质

Jurczyk的试验是使用正常的头发和冷烫后的头发，护发素中脂肪醇含量质量分数为2%、季铵盐含量质量分数为2%。各种季铵盐性质的比较如表4－3－2～4－3－6所示。

表 4-3-2　　各种季铵盐(w=2%溶液)溶解性质

季铵盐	水	异丙醇	丙二醇	白矿油	IPM
单烷基季铵盐					
月桂基三甲基氯化铵	可溶	可溶	可溶	不溶	不溶
椰油基三甲基氯化铵	可溶	可溶	可溶	不溶	不溶
十六烷基三甲基氯化铵	可溶	可溶	可溶	不溶	不溶
豆油脂基三甲基氯化铵	分散	可溶	可溶	不溶	不溶
牛油脂基三甲基氯化铵	分散	可溶	可溶	不溶	不溶
硬脂基三甲基氯化铵	分散	可溶	可溶	不溶	不溶
双烷基季铵盐					
双椰油基二甲基氯化铵	不溶	可溶	可溶	分散	分散
双牛油脂基二甲基氯化铵	分散	可溶	可溶	不溶	不溶
双硬脂基二甲基氯化铵	不溶	可溶	可溶	不溶	不溶
三烷基季铵盐					
三－十六烷基甲基氯化铵	不溶	可溶	分散	不溶	分散
乙氧基化季铵盐					
PEG－2椰油基甲基氯化铵	可溶	可溶	可溶	不溶	不溶
PEG－15椰油基甲基氯化铵	可溶	可溶	可溶	不溶	不溶
PEG－2油酸脂基甲基氯化铵	可溶	可溶	可溶	不溶	不溶
PEG－2硬脂基甲基氯化铵	可溶	可溶	可溶	不溶	不溶
PEG－15硬脂基甲基氯化铵	可溶	可溶	可溶	不溶	不溶
氢化牛油脂基辛基二甲基氯化铵	可溶	可溶	可溶	分散	分散
氢化牛油脂基辛基二甲基硫酸甲酯铵盐	可溶	可溶	可溶	分散	分散

从表4－3－2中的数据可看出季铵盐的溶解性质取决于所含烷基的链长、烷基的数目和乙氧基存在与否。C_{12}～C_{16}单烷基季铵盐和较长链的乙氧基化季铵盐一般可溶于水;大多数双烷基和三烷基季铵盐可分散于水或不溶于水。

表 4-3-3　　各种季铵盐调理性质的评分比较①[15]

比较样品	抗缠绕性		湿梳性能		干梳性能		抗静电性能	
	正常头发	冷烫后头发	正常头发	冷烫后头发	正常头发	冷烫后头发	正常头发	冷烫后头发
对比空白样品	1.0②	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
PEG－2油酸脂基甲基氯化铵	1.0	1.4	2.2	1.4	2.2	2.4	2.8	3.0
牛油脂基二甲基胺基丙基三甲基二氯化铵	3.0	2.5	2.8	3.0	3.0	3.5	3.0	3.0
十六烷基三甲基氯化铵	1.4	1.0	2.4	2.0	2.4	2.4	2.8	4.0
牛油脂基三甲基氯化铵	2.4	1.8	2.6	2.2	2.6	3.2	3.0	4.0
双椰油基二甲基氯化铵	2.4	2.2	2.4	2.2	2.4	2.4	2.8	2.6
双硬脂基二甲基氯化铵	3.4	3.4	4.0	3.0	4.0	4.0	4.0	4.0
三－十六烷基甲基氯化铵	5.0	4.0	4.8	4.0	4.8	5.0	4.4	3.4

注: ① 样品含脂肪醇$w=2\%$,季铵盐$w=22\%$,使用头发为白种人的金黄色头发
②1分—性能差,5分—性能好

从表4－3－3中的评分可看出,烷基链长越长和数目越多,抗缠绕性、湿梳性能和干梳性能越好,但水溶性越差。三－十六烷基甲基氯化铵和双硬脂基二甲基氯化铵的润滑性最好,即湿梳阻力特别小。双季铵盐(牛油脂基二甲基胺基丙基三甲基二氯化铵)由于分子中有两个正电荷位置,其理调性较单季铵盐好。

表 4-3-4　　各种季铵盐阳离子直接性比较①

比较样品	阳离子直接性评分②
对比空白样品	1.0
PEG－2油酸基甲基氯化铵	1.4
椰油基三甲基氯化铵	1.2
十六烷基三甲基氯化铵	2.4
双椰油基二甲基氯化铵	3.0
双牛油基二甲基氯化铵	4.0
三－十六烷基甲基氯化铵	2.4

注: ① 使用白种人金黄色头发,用样品处理后,然后浸人稀阴离子染料(Rubin红),比较吸附颜色深度,颜色越深,直接性评分越高
② 1分—直接性弱,5分—直接性强

表4－3－4的评分表明季铵盐所含烷基的链长对阳离子直接性的影响。三－十六烷基甲基氯化铵不溶于水,但有很好的调理性能,而其阳离子直接性评分不高,这可能是三个烷基屏蔽了阳离子氮,使Rubin红不易吸附于其上,造成阳离子直接性评分偏低。表

4－3－5的残留量的数据也说明这点。实际上，三－十六烷基甲基氯化铵是有很高的阳离子直接性。

表 4-3-5　　几种季铵盐在正常头发残留量①

季铵盐	提取季铵盐量/mg②
十六烷基三甲基氯化铵	280
双牛油基二甲基氯化铵	290
三－十六烷基甲基氯化铵	312

注：① 用白种人金黄色头发，用同样量的香波/护发素处理5次循环后，冲洗、吹干后，再用氯仿提取季铵盐进行测定

② 护发素的脂肪醇含量$w=2\%$，季铵盐含量$w=2\%$

表 4-3-6　　几种季铵盐调理性的评分比较[4]

比较样品	调理性质比较①			阳离子直接性评分②
	干梳性能	湿梳性能	抗静电性能	
氢化牛油脂基辛基二甲基氯化铵	5.0	5.0	5.0	5.0
氢化牛油脂基辛基二甲基硫酸甲酯铵盐	5.0	3.2	5.0	5.0
双十六烷基二甲基氯化铵	4.2	3.2	5.0	4.5
硬脂基三甲基氯化铵	4.5	3.2	5.0	3.5
十六烷基三甲基氯化铵	2.4	2.0	4.0	2.5
对比空白样品	1.0	1.0	1.0	1.0

注：① 使用漂白/冷烫头发束；用香波洗去残留油脂，用含季铵盐$w=2\%$的护发素处理。

评分：1～2.5＝温和调理作用；2.5～3.5＝中等调理作用；3.5～5＝强调理作用

② 使用漂白/冷烫后金黄色头发束；洗净和风干后，在浓度$w=0.05\%$季铵盐溶液浸60s，冲洗干净后，在400g浓度为$w=0.002\%$阴离子染料(Rubin红)中浸60秒，冲洗除去染料，在40°C干燥15min比较颜色深度，进行专家评分

实际上，长链的双烷基和三烷基季铵盐如果使用过量，会造成积聚(build－up)或"过分调理"(overcondition)。然而，积聚是较容易克服的，如使用较低的浓度，也可与其它季铵盐配伍使用，在轻度或中等调理作用的配方中，用作辅助的调理剂。较长链的季铵盐在深度调理护发素的产品中使用最普遍。这类护发素1～3周使用一次为宜，作为每天使用调理香波的补充，也推荐使用于难于梳理和受损害的头发。

表4－3－3抗静电性能表明，季铵盐类之间抗静电性能差别较少。PEG－2油酸脂基甲基氯化铵也具有较好的抗静电性能，其水溶性也好，可用于较温和调理作用、经常使用的护发素。

单烷基季铵盐水溶性较好，较易配制，常用于轻度至中等的调理性的护发素，并具有容易清洗的特点。

双季铵盐和氢化牛油脂基辛基二甲基氯化铵或硫酸甲酯铵盐是近年发展的新的季铵盐头发调理剂，其各种理调功能都较优异，应用也日益广泛。

(二) 季铵盐对不同类型头发调整作用的比较

Allardice[6]等人研究了季铵盐及其复配物对不同类型头发的调理作用，发现它

们对不同类型的头发的作用有差别，并且两种季铵盐复配有协同作用，可增强其调理功能(表4－3－7～4－3－9)。评价调理作用时，使用的基本配方(以质量分数计)：十六醇2.00%，十六～十八醇醚1.00%，季铵盐调理剂(活性物w=1%)1.20%～4.00%，用柠檬酸将pH值调至5.5，加去离子水至100%。如使用复配物时，均为1：1混合物。

开始试验时，将头发束用3ml质量分数5%月桂基硫酸酯钠盐清洗1min，在除去过量的水分后，用0.5g护发素样品搓擦2min，再用流水冲1min，并用干纸巾把水分吸干。梳理头束，评估其湿梳性能和湿发抗缠绕性。头发束绕在直径为25.4mm卷筒上，使之在空气中干燥过夜。梳理卷发束，评估其干梳、干发抗缠绕性、体感和卷曲保持性、光泽等。通过专家组感观评定，给出评分。5分为最好，1分为最差。

湿梳和干梳是根据梳子拖过发束的容易程度进行评估。5分表示无拖沓，3分表示略有拖沓，1分表示较重拖沓。

湿发抗缠绕和干发抗缠绕评估较困难。5分表示没有缠绕，3分表示有些缠绕，1分表示缠绕较多。

体感和卷曲保持性是估计头发的容积、梳后头发束的回弹和卷曲保持性。5分表示丰满/紧密卷曲，1分表示低容积/疏松卷曲。

光泽评估主要是比较头发束的光泽。5分表示有很好的光泽，3分表示一般光泽，1分表示差的光泽。

由表4－3－7～4－3－9的评价结果可看出，对于欧洲人的棕色头发，硬脂基三甲基氯化铵(代号C)和甲基－1－牛油脂基酰胺乙基－2－牛油脂基咪唑啉硫酸甲酯盐(代号D)的调理作用较其它季铵盐好。双十六烷基二甲基氯化铵(B)/双十三烷基二甲基氯化铵(E)和双十六烷基二甲基氯化铵/乙氧基化双$C_{12\sim18}$烷基氯化铵复配体系有很好的功能特性。

对亚洲人的粗头发，硬脂基三甲基氯化铵的调理功能最好，乙氧基化双$C_{12\sim18}$氯化铵/硬脂基三甲基氯化铵复配体系调理功能最好。

表 4-3-7　　一些季铵盐对欧洲人棕色头发调理作用的评分比较

	单－季铵盐护发素						
性　质	A	B	C	D	E	F	G
湿梳性能	4.0	4.0	4.5	4.0	3.3	3.5	1.0
湿发抗缠绕性能	4.0	4.0	4.5	5.0	3.0	4.0	4.5
干梳性能	4.5	4.0	4.5	4.5	4.2	4.0	4.3
干发抗缠绕性能	4.5	4.5	4.5	5.0	3.7	4.5	3.5
体感/卷曲保持性	3.8	3.5	3.8	4.0	3.5	3.5	3.5
光泽	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
总分	25.8	25.0	26.8	27.5	22.7	24.5	21.8

续表

两种季铵盐复配护发素							
性　质	A/E	B/E	C/E	F/E	A/F	B/F	C/F
湿梳性能	3.5	4.0	4.0	3.5	3.5	4.0	3.5
湿发抗缠绕性能	4.0	4.5	4.5	3.5	4.0	4.0	4.0
干梳性能	4.3	4.3	4.0	4.3	4.5	4.3	4.3
干发抗缠绕性能	4.5	4.5	4.5	4.0	5.0	5.0	5.0
体感/卷曲保持性	3.8	3.8	3.5	3.5	3.5	3.8	3.3
光泽	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
总分	25.1	26.1	25.5	23.8	25.5	26.1	25.1

注: A—十六烷基三甲基氯化铵

B—双十六烷基二甲基氯化铵

C—硬脂基三甲基氯化铵

D—甲基－1－牛油脂基酰胺乙基－2－牛油脂基咪唑啉硫酸甲酯盐(Quaterinium－27)

E—双十三烷基二甲基氯化铵

F—乙氧基化双C_{12-18}烷基氯化铵

G—对比空白样品

A/E, B/E……为复配样品

表 4-3-8　　一些季铵盐对亚洲人头发调理作用的评分比较

单一季铵盐护发素							
性　质	A	B	C	D	E	F	G
湿梳性能	3.5	2.5	5.0	4.0	2.3	3.5	1.0
湿发抗缠绕性能	4.0	2.0	5.0	3.5	1.7	3.5	4.0
干梳性能	4.5	2.5	4.5	4.0	2.5	4.3	3.3
干发抗缠绕性能	4.0	1.5	4.5	3.0	1.0	2.5	1.0
体感/卷曲保持性	4.0	3.3	4.0	3.0	3.0	3.5	3.0
光泽	4.5	4.0	5.0	5.0	4.0	3.5	5.0
总分	24.5	15.8	28.0	22.5	14.5	22.5	17.3

两种季铵盐复配护发素							
性　质	A/E	B/E	C/E	F/E	A/F	B/F	C/F
湿梳性能	3.5	3.0	4.0	3.5	3.0	4.0	4.5
湿发抗缠绕性能	3.5	2.5	4.5	3.5	3.5	4.0	4.0
干梳性能	4.5	4.0	3.8	3.8	4.3	4.0	4.5
干发抗缠绕性能	2.5	2.0	3.0	3.5	3.0	2.5	4.0
体感/卷曲保持性	3.8	3.5	3.5	2.8	3.5	3.5	3.8
光泽	4.5	4.5	4.5	5.0	4.5	4.5	5.0
总分	22.3	19.0	23.3	22.1	21.8	22.5	25.8

注: 说明与表4－3－7相同

表 4-3-9　　一些季铵盐对紧密卷曲亚洲人黑发调理作用的评分比较

单一季铵盐护发素							
性　质	A	B	C	D	E	F	G
湿梳性能	3.0	3.5	4.0	5.0	4.0	3.5	3.5
湿发抗缠绕性能	3.0	3.0	3.3	5.0	3.0	3.0	3.0
干梳性能	3.3	3.5	3.8	4.5	2.5	3.5	3.0
干发抗缠绕性能	3.7	3.7	3.7	4.0	2.3	3.0	3.5
体感/卷曲保持性	3.0	3.2	3.3	3.8	3.3	3.5	3.0
光泽	2.6	3.0	3.8	4.0	3.3	3.5	3.5
总分	18.6	19.9	21.8	26.3	18.4	20.0	19.5
两种季铵盐复配护发素							
性　质	A/E	B/E	C/E	F/E	A/F	B/F	C/F
湿梳性能	4.0	4.0	4.0	4.5	5.0	5.0	5.0
湿发抗缠绕性能	3.5	3.0	3.5	3.5	5.0	4.5	4.5
干梳性能	2.5	3.5	4.0	4.6	5.0	5.0	4.0
干发抗缠绕性能	2.5	3.5	4.0	4.5	5.0	4.0	3.5
体感/卷曲保持性	3.5	3.0	3.5	3.5	3.5	3.0	3.3
光泽	3.5	4.0	3.5	4.5	5.0	5.0	4.5
总分	19.5	21.0	22.5	25.1	28.5	26.5	24.8

注：说明与表4-3-7相同

从表4-3-7～4-3-9中的评分也可看出，不同季铵盐对不同类型和处理的头发的调理作用是有差别的，因此，选择这些季铵盐作为护发素调理剂时应考虑到上述的结果。

第三节　护发素配方实例

配方4-3-1　　传统的护发素配方[2]（质量分数/%）

	A	B	C	D
二十二烷基三甲基氯化铵	1.0	—	—	—
十六烷基三甲基氯化铵(30%)	—	40	·	—
双氢化牛油脂基二甲基氯化铵(75%)	—	—	1.0	
硬脂酰胺乙基二乙胺	—	—	1.0	—
硬脂基苄基二甲基氯化铵(75%)	—	—	—	1.2
十六醇	—	2.2	4.0	—
十六－十八醇	3.5	—	—	2.0
白矿油	—	1.2	—	0.4
十六醇醚－20(Cetomacrogol)	--	0.3	0.3	—
硬脂酸甘油酯	—	—	—	0.5
对羟基苯甲酸甲酯	—	0.1	0.1	—

续表

	A	B	C	D
3-溴-2-硝基-1,3-丙二醇	—	—	0.03	0.05
凯松-CG(Kathon-CG)(1.5%)	0.05	0.03	—	—
柠檬酸(调节pH)	pH4.5	pH5.0	pH4.5	pH4.25
着色剂、香精		适	量	
去离子水	加至100.0	100.0	100.0	100.0

配方 4-3-2　　含有一些较不常见季铵盐的护发素[2](质量分数/%)

	A	B	C	D	E
硬脂基吡啶氯化铵	1.8	—	0.8	—	—
硬脂酰胺丙基二甲基(肉豆蔻醇乙酸酯)氯化铵(50%)	—	1.4	—	—	—
硬脂酰胺丙基二甲胺	—	0.8	—	—	—
氨基二甲基硅氧烷(35%)	—	—	2.0	—	—
乙氧基化$C_{16\sim18}$烷基磷酸二氢铵(50%)(Quaterium-52)	—	—	—	—	2.5
PEG-5硬脂基氯化铵(30%)	—	—	—	4.0	—
羊毛脂酰胺丙基乙基三甲基硫酸乙酯铵盐(50%)	—	—	—	—	1.0
十六醇	1.8	3.2	3.5	—	—
十六-十八醇	—	—	—	4.0	3.0
硬脂酸	—	—	—	—	1.0
乙二醇硬脂酸酯	—	—	—	—	1.5
十六醇醚-20(Cetomarogol)	—	0.25	—	—	0.4
PEG-5-十六醇醚-10-磷酸酯	—	—	—	0.8	—
白矿油	—	—	—	1.5	0.8
泛醇	—	0.5	—	—	—
水解蛋白	—	1.5	—	—	0.5
防腐剂(Dowicil 200)	—	—	0.1	—	—
二甲氧基二甲基乙内酰脲	0.1	—	—	—	—
2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇	—	0.04	—	0.05	—
凯松-CG(Kathon-CG)(1.5%)	—	—	—	—	0.05
柠檬酸(调节pH)	pH4	pH4	pH3.5	pH4	pH3.5
氯化钠	0.4	—	—	—	—
着色剂、香精		适		量	
去离子水	加至100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

配方4-3-3 保湿护发素[9](质量分数/%)

十六-十八烷基三甲基氯化铵	1.50	丙二醇	5.00
凡士林	2.00	十六-十八醇	0.50
月桂酰胺MEA	1.00	去离子水	加至100.00
甲基苯基二甲基硅氧烷	3.00		

配方4-3-4 保湿护发素[9](质量分数/%)

硬脂基三甲基氯化铵	1.00	十六醇	3.00
十六醇-2-乙基己酸酯	1.00	丙二醇	10.00
羟高铁血红素(Hematin)	1.00	去离子水	加至100.00

配方4-3-5 含羟基羟酸的护发素[10](质量分数/%)

十六烷基三甲基氯化铵	0.70	乳酸	1.00
十六-十八醇	2.00	硬脂酸单甘酯	0.70
2-羟基辛酸	5.00	防腐剂、香精、着色剂	适量
白蜡	1.00	去离子水	加至100.00

配方4-3-6 耐香波洗涤的护发素[11](质量分数/%)

二甲基硅氧烷胶	2.00	十六醇	0.50
环状二甲基硅氧烷	1.00	羊毛脂	0.50
硬脂基三甲基氯化铵	2.00	甘油	2.00
硬脂酸单甘酯(自乳化型)	1.00	着色剂、香精、防腐剂	适量
乙二醇单硬脂酸酯	1.00	去离子水	加至100.00

配方4-3-7 吸收皮脂的护发素[12](质量分数/%)

多孔性聚乙烯微粒	4.50	聚二甲基硅氧烷	0.50
去头屑剂(Octopirox)	0.30	甲基纤维素	0.50
双烷基二甲基氯化铵	0.50	丙二醇	3.00
硬脂基三甲基氯化铵	1.00	硬脂醇	3.00
白蜡	0.50	着色剂、香精	适量
白矿油	0.50	去离子水	加至100.00

配方4-3-8 增强头发弹性护发素[13](质量分数/%)

2-苄氧基乙醇	10.00	乳酸	5.00
乙醇	20.00	十六醇	0.20
柠檬酸钠	0.10	丙二醇	3.00
硬脂基三甲基氯化铵	1.00	羟乙基纤维素	0.80
2-萘磺酸钠	3.00	香精	0.10
柠檬酸	0.50	去离子水	加至100.00

配方4-3-9　　增强头发弹性的护发素[14](质量分数/%)

谷氨酸单钠	2.000	香精	0.200
PEG-100硬脂酸酯	3.000	柠檬酸	0.175
双十六烷基二甲基氯化铵	2.000	二甲氧基二甲基乙内酰脲	0.150
十六醇	1.750	对羟基苯甲酸甲酯	0.150
乳化蜡	1.750	对羟基苯甲酸丙酯	0.100
PEG-8硬脂酸酯	0.500	EDTA-Na_2	0.050
硬脂酰胺丙基二甲胺	0.500	去离子水	加至100.00

配方4-3-10　　保湿护发素[16](质量分数/%)

椰油脂基二甲基季铵化水解胶原 (Croquat WKP)	1.00	PPG-12 PEG-65羊毛油	2.00
乙酰胺丙基三甲基氯化铵	2.50	丙二醇	7.00
十六-十八醇醚-50	1.00	防腐剂(Germall Ⅱ)	1.00
		去离子水	加至100.00

配方4-3-11　　含有阳离子聚合物的护发素[2](质量分数/%)

	A	B	C	D
丙烯酸钠/双烷基二甲基氯化铵共聚物 (Polyquaternium-22)(40%)	2.5	—	—	—
N,*N*-二甲基-*N*-2-丙烯-1-氯化铵均聚物 (Polyquaternium-6)	—	2.0	—	—
甲基乙烯基咪唑啉氯化物/乙烯吡咯烷酮共聚物(40%)	—	—	1.5	—
PEG-15牛油脂基聚胺(50%)	—	—	—	3.0
十六-十八醇	5.0	4.2	3.5	2.0
硬脂酸甘油酯	—	—	1.2	—
硬脂酸甘油酯和PEG-100硬脂酸酯	—	—	—	5.0
十六醇醚-20	0.5	0.4	1.6	0.4
白矿油	—	1.4	4.0	—
对羟基苯甲酸甲酯	—	—	0.1	0.1
防腐剂(Dowicil 200)	0.1	—	—	0.07
2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇	—	0.08	0.04	—
二十二烷基三甲基氯化铵	1.0	—	—	—
柠檬酸(调节pH)	pH4.0	pH4.5	pH4.5	pH4
香精、着色剂		适	量	
去离子水	加至100.0	100.0	100.0	100.0

配方4-3-12　　含有多种调理剂的护发素[2](质量分数/%)

	A	B	C	D	E	F
双硬脂基二甲基氯化铵(75%)	0.8	—	1.2	—	—	—
硬脂酰胺丙基二甲基胺	1.0	—	—	—	—	—
十六烷基三甲基氯化铵(30%)	—	4.0	—	2.0	1.2	—
羟丙基三甲基铵瓜尔豆胶	—	—	—	0.5	—	—
丙烯酸钠/双烷基二甲基氯化铵共聚物(40%)	—	—	—	—	—	1.0
季铵-80(Quaternium-80)	0.8	0.5	—	—	—	—
γ-葡糖酰胺丙基二甲基2-羟乙基氯化铵(Quaterinium-22)(60%)	—	—	—	—	—	2.5
二甲基硅氧烷丙基PG-甜菜碱(50%)	—	—	—	—	2.5	—
硬脂基三甲基季铵化水解蛋白	—	1.0	—	—	—	—
白矿油	—	1.5	1.5	—	0.5	—
十六醇醚	0.4	0.3	0.5	—	1.2	0.3
十六-十八醇	4.5	4.0	5.0	3.5	1.8	4.0
硬脂酸甘油酯	—	—	—	—	2.7	—
维生素E乙酸酯	—	—	0.4	—	—	—
维生素A棕榈酸酯(1mIU/g)	—	—	0.1	—	—	—
硬脂酸	—	—	1.0	—	—	—
水解蛋白	—	—	1.0	—	—	—
角蛋白氨基酸(50%)	—	1.0	—	—	—	—
泛醇	0.5	—	—	—	0.2	—
二甲氧基二甲基乙内酰脲	—		0.1	—	—	0.1
对羟基苯甲酸甲酯	0.1	0.15	0.15	—	—	0.1
2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇	—	0.03	—	—	0.05	—
凯松-CG(Kathon-CG)(1.5%)	0.05	—	—	0.08	—	—
EDTA	—	0.1	—	—	—	—
香精、着色剂			适		量	
柠檬酸(调节pH)	pH4.5	pH4.5	pH4.5	pH4.5	pH4.5	pH4.0
去离子水	加至100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

配方4－3－13　　含有非季铵盐调理剂的护发素[2](质量分数/%)

	A	B	C
聚丙烯酸树脂(Carbomer 934)	0.5	—	—
羟丙基甲基纤维素	—	—	0.7
失水山梨醇单棕榈酸酯	0.4	0.2	—
吐温－40	0.6	0.25	—
吐温－20	—	—	3.0
白矿油	3.0	3.5	—
羊毛油	1.0	—	—
鳄梨油	—	3.0	—
麦芽胚油	—	3.0	—
白蜡	—	2.5	—
十六烷基硫酸酯钠盐	—	0.6	—
硬脂酸		2.5	—
三乙醇胺	0.5	—	—
乙酰胺LAMA	2.0	1.0	—
泛醇	1.0	0.4	—
水解蛋白	2.0	—	8.0
角蛋白氨基酸	—	0.5	2.0
甘油	—	3.0	—
对羟基苯甲酸甲酯	0.1	0.2	0.15
对羟基苯甲酸丙酯	0.1	0.1	—
防腐剂(Dowicil 200)	—	0.1	0.2
凯松－CG(Kathon－CG)	0.04	—	—
去离子水	加至100.0	100.0	100.0

配方4－3－14　　含马铃薯淀粉的护发素[16](质量分数/%)

马铃薯淀粉	3.00	月桂基硫酸酯钠盐	0.40
十六－十八醇	2.00	去离子水	加至100.00
柠檬酸	1.00		

配方4-3-15 含二甲基硅氧烷护发素[17](质量分数/%)

全氟聚甲基异丙基醚(Fomblin HC/04)	0.10	硬脂酸甘油酯	3.50
三甲基硅氨基二甲基硅氧烷(Siliconoil Q2-8220)	10.00	对羟基苯甲酸甲酯	0.10
壬基酚醚-40	2.50	对羟基苯甲酸丙酯	0.10
异月桂醇醚-6	1.00	山梨(糖)醇	5.00
乙二醇	0.50	甘油	2.00
十六醇	3.50	去离子水	加至100.00

配方4-3-16 含芦荟提取物护发素[18](质量分数/%)

组分A	去离子水	91.70		十六-十八醇	3.00
	芦荟胶(40:1)	1.25		硬脂基三甲基氯化铵	3.00
组分B	对羟基苯甲酸甲酯	0.15		椰油基辛酸/癸酸酯	0.75
	对羟基苯甲酸丙脂	0.05	组分C	香精	0.10

配方4-3-17 含芦荟护发乳液[18](质量分数/%)

组分A	十六醇乳酸脂	2.00
	亚油酸异丙酯	2.00
	硬脂酸甘油酯	4.00
	PEG-40硬脂酸酯	1.00
	十六-十八醇/十六-十八醇醚	2.00
	十六醇	1.00
组分B	羟乙基纤维素	0.30
组分C	去离子水	33.90
组分D	芦荟胶(脱色1:1)	50.00
	γ-葡糖酰胺丙基二甲基乙-羟乙基氯化铵(Quaternium-22)	1.00
	貂油脂基酰胺丙基二甲基2-羟乙基氯化铵(Quaternium-26)	2.50
	乳酸	0.30
组分E	着色剂、香精	适量

配方4-3-18 含芦荟护发素[19](质量分数/%)

组分A	去离子水	71.30		乙酰胺MEA(75%)	4.00
	对羟基苯甲酸甲酯	0.20		水解动物蛋白	1.00
	对羟基苯甲酸丙酯	0.05		泛醇	0.75
	硬脂基三甲基氯化铵	5.00		咪唑烷基脲	0.20
	PEG-8硬脂酸酯	10.00		芦荟胶	4.00
	十六醇	3.00	组分B	香精	0.50

配方4-3-19　　含植物提取物护发素[18](质量分数/%)

组分A	硬脂酸甘油酯,PEG-100硬脂酸酯	2.00
	十六-十八醇、十六-十八醇醚(CosmowaxP)	2.50
	羟乙基纤维素	2.50
	双氢化牛油脂基二甲基氯化铵(Quaternium-18)	2.00
	全麦芽蛋白	0.20
	薰衣草提取物	2.50
	绿薄荷提取物	2.50
组分B	对羟基苯甲酸甲酯	0.20
	对羟基苯甲酸丙酯	0.10
	凯松-CG(Kathon-CG)	0.20
	香精	适量
组分C	去离子水	加至100.00

配方4-3-20　　透明型护发素[2](质量分数/%)

	A	B	C
十六烷基三甲基氯化铵(30%)	—	4.5	3.0
十六烷基吡啶氯化铵	1.5	—	—
椰油酰胺丙胺氧化物(35%)	—	—	3.0
γ-葡糖酰胺丙基二甲基2-羟乙基氯化铵(40%)	—	—	2.5
泛醇	0.5		—
水解蛋白	0.5	1.0	—
二甲基硅氧烷/聚醚	—	0.5	1.0
甘油	3.0	—	—
羟乙基纤维素	—	1.0	—
羟丙基纤维素	1.2	—	—
EDTA	—	0.1	0.1
2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇	0.02	—	—
苯氧基乙醇、甲基二溴戊二腈	—	0.04	0.04
PEG-40氢化蓖麻油	—	0.6	—
香精	0.1	0.15	—
着色剂	8.5	—	—
柠檬酸(调节pH)	pH4.5	pH4.0	pH4.0
去离子水	加至100.0	100.0	100.0

配方4-3-21 **透明护发素[20](质量分数/%)**

季铵-88(Silquat Q-50)	0.70	己二醇	10.00
月桂酰胺丙基二甲胺	1.00	丙二醇	4.00
乳酸	0.70	去离子水	加至100.00

配方4-3-22 **凝胶型护发素[21](质量分数/%)**

白矿油	11.25	十六烷基三甲基氯化铵	1.88
月桂醇醚-4	5.50	去离子水	加至100.00
硬脂酸单甘油酯	4.50		

配方4-3-23 **可喷凝胶型护发素[22](质量分数/%)**

PVP/VA 64	1.50	香精	0.04
聚丙烯酸树脂(Carbomer 940)	0.22	三乙醇胺	0.16
泛醇	0.22	去离子水	加至100.00
凯松-CG(Kathon-CG)	0.06		

注：此配方为不需冲洗的护发素

第四节 其他类型的护发素

护发素名称的概念是不很明确的，现今，化妆品市场中还保留润丝(Rinse)这名称，此外，还有头发增强剂(Hair thicker)、焗油(Hot oil)、发乳(Conditioning hair Lotion)、防晒发乳或发油、护发喷剂(Pump spray conditioner)等也同时在市场上出现。

一、发乳和护发膏

这类产品是用于香波洗发后，涂于头发上的，它不需冲洗(Leave-on)，留在头发上，起着护理头发的作用。这类产品可呈乳液状、膏霜状或凝胶状。

配方4-3-24 **发乳[23](质量分数/%)**

PEG-6辛酸/癸酸三甘油酯	3.00	茴香、桑寄生、香脂薄荷、蛇麻草、洋甘菊和黄蓍草提取物	3.00
丙二醇	10.00		
异丙醇	35.00	去离子水	加至100.00

配方4-3-25 **使头发柔软的发乳[23](质量分数/%)**

组分A	十六醇、PEG-40蓖麻油、十六-十八烷基硫酸钠	6.00		防腐剂	适量
				去离子水	加至100.00
	十六-十八醇醚	0.50	组分C	茴香、桑寄生、蛇麻草、香脂薄荷、洋甘菊和黄蓍草提取物	3.00
组分B	PEG-6辛酸/癸酸三甘油酯	3.00			
	月桂基三甲基氯化铵	1.50		香精	适量
	柠檬酸	0.30			

配方4-3-26　　稀护发液[2](质量分数/%)

	A	B
十六烷基三甲基氯化铵	0.25	0.2
角蛋白氨基酸(50%)	0.40	—
乳酰胺-MEA	—	1.2
泛醇	—	1.2
丙二醇	—	2.0
着色剂、香精	适	量
凯松-CG(Kathon-CG)	—	0.05
2-溴-2-硝基-丙二醇	0.1	—
去离子水	加至100.0	100.0

配方4-3-27　　含霍霍巴油和泛醇的护发乳液[18](质量分数/%)

组分A	去离子水	81.9	组分C	去离子水	10.00
	甘油	0.30		水解胶原	0.30
组分B	乙氧基化双C_{12-18}烷基氯化铵	2.50	组分D	泛醇	0.10
	十六-十八醇、十六-十八醇醚	4.40	组分E	柠檬酸(25%溶液)	适量
	硬脂酰胺丙基二甲胺	0.40	组分F	香精、防腐剂	适量
	霍霍巴油	0.10			

配方4-3-28　　增加头发光泽的护发凝胶[24](质量分数/%)

α-泛醇	2.000	甲壳多糖液	0.006
聚丙烯酸甘油酯、丙二醇、环状二甲基硅氧烷、二甲基硅氧烷、吐温-20	10.000	氢氧化钠	0.250
		对羟基苯甲酸甲酯	0.100
PEG-6辛酸/癸酸三甘油酯	2.000	咪唑烷基脲	0.200
PEG-60夜樱草油三甘油酯	1.000	己二醇	2.000
二甲基硅氧烷/聚醚	1.000	香精	0.001
聚丙烯酸树脂(Carbomer)	0.500	去离子水	加至100.00

二、头发增强剂

头发增强剂(Hair thicker)是专门用于发式设计的护发素，它可使头发具有较粗壮外观和体感。由于头发溶胀或表面覆盖层增加，头发表观直径变大，使头发变得粗壮和有弹性。这类产品一般含有较有效的润湿剂或聚合物，一般呈O/W乳液。也有双液制剂，先

将头发溶胀，后用调理剂处理，如配方4－3－32。

配方4－3－29 **增加头发弹性的护发素**[25](质量分数/%)

羟乙基纤维素	1.60	阳离子纤维素	0.30
苄基乙醇	6.00	乳酸钠	1.00
乙醇	15.00	乳酸	8.00
二乙二醇单乙醚	10.00	去离子水	加至100.00

配方4－3－30 **头发增强剂**[2](质量分数/%)

	A	B
聚乙烯吡咯烷酮/乙烯乙酸酯共聚物(PVP/VA64)	2.5	2.0
季铵化乙烯吡咯烷酮/二甲基氨基乙基丙烯酸酯共聚物(Gafquat 775)	1.5	—
硬脂基三甲基季铵化水解蛋白	2.5	2.5
丙烯酸钠/双烷基二甲基氯化铵共聚物(Merquat 280)(40%)	—	2.0
羟乙基纤维素	0.9	1.1
二甲基硅氧烷/聚醚	—	0.5
油醇醚－20	0.5	—
泛醇	0.25	—
着色剂	适	量
凯松－CG(Kathon－CG)	0.05	0.05
去离子水	加至100.0	100.0

配方4－3－31 **头发增强/护发素**[26](质量分数/%)

苄氧基乙醇	6.00	乳酸(90%)	8.00
乙醇	30.00	乳酸钠	1.00
黄原胶	0.15	去离子水	加至100.00
硬脂基三甲基氯化铵	0.30		

配方4－3－32 **双组分护发素**[27](质量分数/%)

第一组分：乙醇	20.00	第二组分：双烷基二甲基铵盐聚合物	0.30
苄基乙醇	8.00	(Merquat100)	
乳酸	8.00	*N*－月桂酰胺丙基甜菜碱	0.30
乳酸钠	8.00	丙二醇	10.00
羟乙基纤维素	1.00	羟乙基纤维素	1.00
去离子水	加至100.00	去离子水	加至100.00

三、护 发 润 丝

护发润丝(Rinse)的功能是使洗后头发恢复柔软性及自然光泽。原文称为After Shampoo rinse，为洗发后头发的处理用品。近年来，润丝与护发素的界线很含糊，但在护发制品的市场中仍然使用“润丝”这个名称。一般护发润丝的组分较简单，与传统的护发素相似。国内市场很少使用这名字，但国外市场和专刊文献也有使用。

配方4-3-33　　护发润丝[28](质量分数/%)

硬脂基三甲基氯化铵	1.00	脱乙酰壳多糖(50%)	0.20
十六-十八醇	2.50	乳酸	0.02
硬脂醇醚-5	1.50	去离子水	加至100.00
丙二醇	3.00		

配方4-3-34　　膏状护发润丝[29](质量分数/%)

十六醇	1.20	双硬脂基二甲基氯化铵	1.00
硬脂醇	0.80	丙烯酰羟乙基三甲基氯化铵/丙烯酸(20%)	2.50
失山梨醇油酸酯	1.00		
吐温-85	0.40	去离子水	加至100.00

配方4-3-35　　护发润丝[30](质量分数/%)

十六-十八醇	3.20	香精	0.20
C_{8-16}烷基聚葡苷	1.00	乙氧基化十六-十八醇	1.20
中和后丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵/丙烯酸共聚物	1.00	山梨酸	0.40
		去离子水	加至100.00

四、焗　油

焗油(Hot　oil)的功能与一般护发素相同，它主要由一些植物油所组成，涂抹后将头发温热(焗发)，对干性头发特别有效。现今市售的焗油大多是O/W乳液，除含有油和酯类外，一般还添加季铵盐或阳离子聚合物作调理剂，其配方与护发素相近。

配方4-3-36　　焗油[23](质量分数/%)

PPG-12、PEG-50羊毛脂	1.50	乙酰胺MEA	3.00
PEG-75羊毛脂	0.50	羟乙基纤维素	0.50
椰油基二甲基季铵化羟乙基纤维素	0.50	防腐剂(Germaben Ⅱ)	1.00
油醇醚-20	0.50	去离子水	89.50
油酸脂基三甲基氯化铵	3.00		

配方4-3-37　　焗油(无水)[23](质量分数/%)

组分A	棉籽油	86.90		C_{12-15}脂肪醇苯甲酸酯	2.00
	霍霍巴油	1.00	组分B	皮肤脂质(Lipitein P)	10.00
			组分C	香精	0.10

配方4-3-38　　干头发焗油[23](质量分数/%)

霍霍巴油	3.00	环状二甲基硅氧烷	25.00
辛酸/癸酸三甘油酯	30.00	香精	0.50
丙二醇二壬酸酯(DPPG)	41.50		

配方4-3-39　焗油(质量分数/%)

组分A	去离子水	92.30		异硬脂醇醚-20	0.50
	甘油	2.00	组分D	dl-泛醇	0.20
组分B	羟乙基纤维素	0.50		吡咯烷酮羧酸钠	0.20
	阳离子羟乙基纤维素(JR-400)	0.70		着色剂(FD&C Yellow[6])(0.05%)	0.10
组分C	PEG-2椰油基氯化铵	3.00	组分E	柠檬酸(25%)	适量
	月桂酰胺DEA	0.50	组分F	防腐剂	适量

配方4-3-40　焗油摩丝(质量分数/%)

基体: 轻质白矿油	5.00	(Ceraphyl 847)	
鳄梨油	5.00	貂油酰胺丙基二甲基2-羟乙基	2.00
二甲基硅氧烷	1.00	氯化铵(Quaternium -26)	
十六-十八醇、十六-十八醇醚	2.00	丙二醇	10.00
霍霍巴油	1.00	防腐剂(Germaben Ⅱ)	1.00
貂油	1.00	t-丁基对苯二酚(BHT)	0.02
蓖麻油	2.00	去离子水	64.98
辛基十二烷基硬脂酰硬脂酸酯	5.00	基体: 推进剂=90 : 10	

五、防晒护发素

防晒护发制品是为了满足头发的光保护要求而发展起来的护发制品。包括日常的光保护，户外活动和运动、游泳前使用的防晒护发素。

配方4-3-41　含紫外线吸收剂防晒润丝[31](质量分数/%)

硬脂基三甲基氯化铵	1.00	硬脂醇醚-5	1.00
二甲基硅氧烷(10000mm²/s)	1.00	丙二醇	5.00
辛基甲氧基肉桂酸酯	0.50	去离子水	加至100.00
硬脂醇	3.00		

配方4-3-42　头发防晒膏[23](质量分数/%)

组分A	PEG-2硬脂酸酯(SE)、十六-十八醇、十六醇、氢化椰子油、白矿油(Base O/W 097)	4.00		丙烯酸树脂(Carbopol 940)(1%水溶液)	30.00
				去离子水	28.80
	吐温-60	2.00	组分C	对羟基苯甲酸甲酯和丙酯的钠盐、咪唑烷基脲	0.30
	牛油树脂	5.00			
	氢化椰子油	4.00		三乙醇胺(85%)	0.40
	环状二甲基硅氧烷	5.00		去离子水	8.00
	透明二氧化钛	2.00	组分D	香精	0.50
组分B	甘油				

配方4-3-43　头发防晒喷剂[23](质量分数/%)

组分A	去离子水	97.70		PPG-3异硬脂醇醚-9	0.50
	柠檬酸	0.20		辛基甲氧基肉桂酸酯(Parsol MCX)	1.00
组分B	双氢化牛油脂基二甲基氯化铵	0.50	组分C	二甲基硅氧烷/聚醚	0.10
	(Quaternium-18)		组分D	防腐剂	适量

配方4-3-44　　**防晒膏状润丝**(质量分数/%)

组分A	二甲基对氨基苯甲酸酯/十六－十八烷基乙基二甲基甲苯磺酸铵盐	0.25		羟乙基纤维素	0.30
	硬脂醇	2.00	组分C	乙烯吡咯烷酮/甲基丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵共聚物(Quaternium-28)	1.00
	硬脂酰胺丙基十六－十八烷基二甲基甲苯磺酸铵、丙二醇	2.00		乳酸	0.10
		2.00		去离子水	1.00
			组分D	防腐剂(Germaben ⅡE)	1.00
组分B	去离子水	90.35		香精	适量

配方4-3-45　　**游泳前使用的头发防晒膏**[19](质量分数/%)

组分A	十六－十八醇、十六－十八醇醚-20	10.00	组分B	十六醇磷酸酯二乙醇胺盐	3.00
	十六－十八醇	2.50	组分C	十六烷基三甲基氯化铵	2.00
	甲氧基肉桂酸辛酯	7.50		N,N-二甲基-N-2-丙烯-1-氯化铵均聚物(Polyquaternium-6)	1.00
	丁基甲氧基二苯甲酰甲烷	1.00			
	二苯(甲)酮-3(Uvinul MS-40)	4.50		泛醇	0.50
	椰油脂基辛酸/癸酸酯	5.00		EDTA-Na_2	0.10
	十六－十八烷基异壬酸酯	5.00		柠檬酸	0.10
	蓖麻油	1.50		去离子水	46.50
	二甲基硅氧烷(200mPa·s)	0.50	组分D	共轭糖多肽(Revitalin-P)	2.00
	苯氧基乙醇,对羟基苯甲酸甲酯、丙酯和丁酯	0.30		异构化糖类(Pentavitin)	2.00
				水解弹性蛋白	2.00
	心脏提取物、维生素E乙酸酯	3.00	组分E	香精	适量

配方4-3-46　　**防晒发油**(质量分数/%)

霍霍巴油	3.00	二甲基硅氧烷	25.00
辛酸/癸酸三甘油酯	30.00	甲氧基肉桂酸辛酯	3.00
丙二醇二壬酸酯(DPPG)	38.50	香精	0.50

配方4-3-47　　**膏状防晒护发素**(质量分数/%)

组分A	去离子水	80.50		硬脂酰胺MEA	1.00
	PEG-100硬脂酸酯	0.50		硬脂醇	2.50
组分B	硬脂基三甲基氯化铵	1.50		水杨酸三乙醇胺盐	5.00
	十六醇乳酸酯	2.00	组分C	防腐剂(Germaben Ⅱ)	1.00
	硬脂酸单甘油酯	1.00		香精	5.00

六、护发喷剂

护发喷剂(Pump spray conditioner)功能是使用香波洗发后,在梳理时喷洒于头发表面,增加头发光泽,改善头发的梳理性、润湿和保护头发免受天气变化或环境的伤害的一类制品。这类产品使用方便,有一定美发效果。

配方4-3-48　　**手按泵护发喷剂**[21](质量分数/%)

组分A	去离子水	77.60		氯化钠	0.40
组分B	甘油	10.00	组分C	硬脂酰胺丙基二甲胺	1.00
	丙二醇	10.00	组分D	磷酸(调节pH至5.0)	适量
	二甲基硅氧烷/聚醚(Abil B 88183)	1.00			

配方4-3-49　　护发喷剂[23](质量分数/%)

丙二醇	3.00	防腐剂	0.10
甘油	5.00	柠檬酸(调节pH)	pH3.0~3.5
十六烷基三甲基氯化钠	4.00	去离子水	87.90

配方4-3-50　　护发喷剂[23](质量分数/%)

组分A　阳离子羟乙基纤维素(TR 30M)	0.20	PEG-75羊毛脂	5.00
组分B　甘油	10.00	十六烷基三甲基氯化铵	0.50
丙二醇	5.00	防腐剂、香精	适量
PPG-40、PEG-60羊毛油	2.50	组分C　去离子水	加至100.00

配方4-3-51　　含芦荟护发喷剂[23](质量分数/%)

组分A　去离子水	95.00	组分C　防腐剂(Nuosept C)	0.30
丙二醇	0.50	组分D　香精	1.00
芦荟(Ce Vera)	1.00	二甲基硅氧烷/聚醚	0.20
组分B　胶原氨基酸	2.00		

配方4-3-52　　护发喷剂[23](质量分数/%)

亚油酰胺丙基聚乙二醇二甲基氯化铵磷酸盐(Phospholipid EFA)	0.50	去离子水	99.50

七、有定型作用的护发素

配方4-3-53　　护发定型润丝[32](质量分数/%)

乙氧基化C_{8-10}脂肪醇	0.6	丙二醇	2.50
十六烷基三甲基氯化铵	1.00	月桂基三甲基氯化铵	1.00
月桂醇	6.00	去离子水	加至100.00
辛基丙烯酰胺-丙烯酸酯共聚物	1.50		

配方4-3-54　　有定型作用护发素[33](质量分数/%)

N,N-二甲基丙烯胺/甲基丙烯酸异丁酯/聚二甲基硅氧烷共聚物(20:60:20)	2.00	EDTA-Na_2	0.10
		氨基二甲基硅氧烷	2.00
苯基五甲基二硅氧烷	9.00	香精	0.10
二辛基癸二酸酯	0.10	十六烷基取代羟乙基纤维素	0.75
黄原胶	0.25	凯松-CG(Kathon-CG)	0.04
双氢化牛油脂基二甲基氯化铵	0.50	去离子水	加至100.00

第五节　养　发　水

养发水(Hair tonic)是用于头部对头皮及养发有效的液状制品。具有促进头皮的血液循环，提高皮肤的功能，营养发根，防止脱发，去除头皮和头发污垢，去屑止痒，杀菌，消毒等作用，能保护头皮、头发免遭细菌的侵袭。

在国外，化妆品和疗效化妆品中养发水含义较广，包括属于化妆品的用于营养头发

的一般养发水和含有特殊活性成分的养发水，后者属于疗效化妆品。在我国，育发化妆品列为特殊用途化妆品。这些产品的归属取决于它的使用目的、范围、功能和效果、成分和配用量。按其功能一般包括生发或养发水、去头皮养发水和油性头发养发水(抑制皮脂溢)。

一、生发或养发水[35,48,49]

头发脱落或损失几乎是每个人都会遇到的问题。由于头发脱落的问题一般不会有生命危险，所以，在过去的50年里对头发的研究进展缓慢。关于脱发、生长在医学上还尚有许多不明之处，对所用生发成分的生理作用机理也不够了解。

(一) 脱发的分类和可能的处理方法

Orfanos[34]，Ruston[35]和Rook[36]详细地论述了头发的生长过程、影响头发生长的各种因素、脱发和秃头的处理方法等。脱发常见有早秃和斑秃，此外，还有先天性秃发，产后、病后秃发，以及X射线或某些药物引起秃发。Ruston总结了妇女脱发类型和可能处理的方法(图4－3－1)。

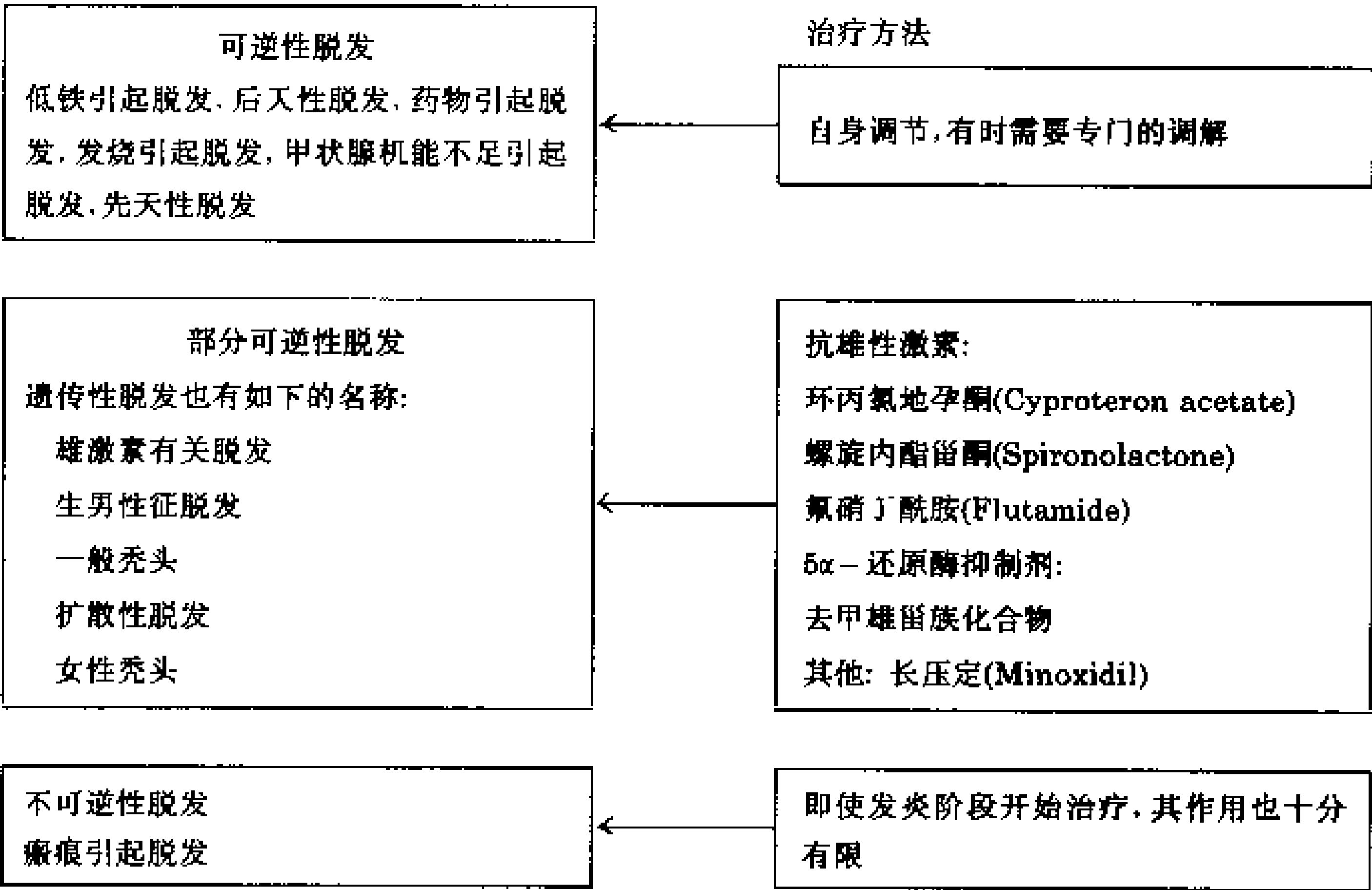


图 4－3－1　妇女脱发分类和可能治疗方法

脱发的原因和过程是很复杂的，脱发数目的增加是功能基因表达障碍(即蛋白质合成障碍)最明显的迹象。从出现障碍开始，滞后约三个月才发生明显的脱发。当足够多的头发受影响时，脱发变得很明显，只要障碍仍然占优势时，脱发将继续发生。大体上，当生长期头发/休止期头发之比由一般9：1变为2：1时，建立了新的平衡，其结果头发长度变短，呈毳毛状(Vellus hair)。

一些营养因素对引起长发脱落起着重大的作用。这可能包括过量的多种维生素的摄入和人体所必须的氨基酸、微量元素的缺乏。尤其是人体内铁的贮存量的下降，会构成最重要的功能障碍。含铁质红色食物摄入不足，妇女月经期排血是造成铁的贮存下降的重要原因。测量血液中铁蛋白浓度可证明这一点。铁蛋白是每个活细胞中存在的贮存铁的

蛋白质，血液中铁的浓度与人体内的铁的贮存有关。在肝脏铁蛋白的合成中需要铁刺激。如果通过饮食摄人的铁低于铁的损失，头发赖以生长的毛囊会把细胞内的铁蛋白释放到血液中，再进人身体其它更需要铁质的部分，如骨髓中，这样，就会发生早期的功能障碍。妇女的血液铁蛋白(15～150μg/L)比同龄男人低(40～400μg/L)，需要提供更可靠的铁质浓度才可保证妇女头发的正常生长。

实验表明，每天摄人含铁食物(相当100mg铁元素)，血液中铁蛋白每周可增加2μg/L。铁蛋白含量70μg/L以上可保证大部分妇女头发的正常生长，低于40μg/L时，就会出现脱发。

头发的蛋白和铁蛋白都是相对分子质量较大的蛋白质，因此，需要摄人大量的蛋白质。低蛋白饮食可能损害最佳的蛋白质合成。多数的妇女和素食的男人需要补充多种维生素和铁质，然而，过量的多种维生素的摄人，特别是维生素B_c和A，本身也会引起脱发。

遗传性脱发对男人和妇女都是影响较大和最普遍的脱发现象。遗传性脱发是由使雄性激素循环的遗传因素的活化作用引起的，所以，常称为与雄性激素有关的脱发。这类脱毛的特征是由长发转变为毳毛(Vellus hiar)。毳毛是直径约为40μm、长度比30mm短的、色泽淡、软而细的短毛。近看可较明显的看到，远看象秃头。它在头发化妆上是不起作用的。

甲状腺机能减退也会降低毛发的密度。容易脱发的人游离活性的雄性激素的增加会引起遗传性脱发。甲状腺机能减退引起的脱发不存在长发至毳毛的转变。

对遗传性脱发，曾有人提出过很多治疗的方法，市场上也有不少声称有效的产品泛滥，但很少产品被证明是有效的。然而，现今有两种专门的医药处理，还有另一些方法正处于临床试验阶段。两种专门医药的处理方法如下:

1. 抗雄性激素剂

如果遗传性脱发是由于雄性激素引起的，使用抗雄性激素剂是可以治疗遗传性脱发。在英国最常使用的抗雄性激素剂是环丙氯地孕酮(CPA)与炔雌醇复配物。当用CPA治疗时，要想产生有用的效果，显然需要较高的剂量(150～200mg/天)。在美国，不使用CPA，而使用醛甾酮的拮抗剂螺旋内酯甾酮，剂量75～100mg/天会有效。

抗雄性激素处理脱发至少要持续12个月。通常，需要2年才会看出有显著的改善。除非在开始脱发的2年内开始处理，否则完全逆转脱发是永远达不到的。这可能是由于随着脱发时间增长，微型化的毛囊萎缩造成的。脱发治愈程度取决于患者的年龄和脱发经历的时间，然而大多数患者都满足于不会进一步脱发。尽管撤消治疗又会引起进一步脱发，但头发质量都有所改善。

CPA与炔雌醇复配物的副反应与口服避孕药相似，它能可靠的打乱月经循环和增加月经出血，但一般情况下，这种情况是可以容忍的。

2. 长压定

过去几年，开始注意到使用抗高血压的药物治疗遗传性脱发。长压定也有译名为米诺地尔(美国商品名为Rogaine，英国商品名为Regaine)。一般使用$w=2\%$溶液局部治疗男性脱发。尽管对男性遗传性脱发效果不理想，但现今的研究结果表明，用$w=5\%$长压定溶液局部治疗妇女遗传性脱发，使头发再生是有效的。

由于长压定的体外和活体抗雄性激素活性还不清楚，现今有些学者推测，长压定的作用会使进入下一生长周期的毛囊数目增长滞后，甚至有长期保护作用。长压定表现出使毛囊活化的作用，并使这些头发继续维持正常生长。

除了很少的皮肤反应外，长压定几乎没有副反应。然而，有些妇女使用$w=5\%$或$w=2\%$长压定溶液治疗时，会出现面毛。

遗传性脱发治疗主要是控制睾酮的代谢产物DHT(二氢睾酮)。5α－还原酶催化DHT的主要生物合成途径。因此，5α－还原酶的抑制剂，去甲雄甾族化合物对DHT生成有抑制作用，即对治疗遗传性脱发有作用。

(二) 养发水的配方组成

养发水是以乙醇和水作用基剂，再添加养发成分及香精、色素等构成(表4－3－10)。

除表4－3－10所列的组分外，文献曾报道过一些头发生长的促进剂，其中包括：蛋黄、人参提取液、蛇血、阿魏酸、胆酸、4－碘－3,5－二甲基－2－环己酚等。

此外，一些中草药也有生发作用，其中包括：山韭、补骨脂、侧柏叶、金星草、胡麻花、桐叶、浮萍、桑叶、甜瓜叶、胡麻油、雁肪、骨碎补、迷迭香等。这些中草药都可不同程度地促进头发生长。

表 4-3-10　养发水的配方组成

结构成分	主要功能	代表性原料
精制水	溶剂，提供水分	去离子水
醇类	清凉感 杀菌 溶解其他成分	乙醇 异丙醇
血液循环和毛孔刺激剂	刺激毛囊，促进血液循环，使皮肤发红	斑蝥素、毛果芸香碱、辣椒素、山金车苷、樟脑、红金鸡钠酊、海葱、大黄提取物、β－萘酚、香茅醇、松节油、烟酸酯和盐类、四氢糠酯类、烟酸吡哆素、巴西烯酸、水合氯醛、普鲁香脂、大蒜酊、生姜酊、蚁酸酊
消炎剂	消炎作用	盐酸苯海拉明、甘草酸、甘草次酸、薁、日柏酚
杀菌剂	抑制微生物生长，杀菌，止痒去头屑	季铵盐、β－萘酚、水杨酸、感光素、三氯二苯脲(TCC)、六氯酚、间苯二酚、水杨酸苯酯、植物焦油(松树焦油、刺桧、雪松和白桦焦油)
清凉剂	清凉感，止痒，轻度麻醉	l(dl)－薄荷醇
营养剂	提供头发生长养分	维生素B(B_1、B_2、B_6和B_{12})、维生素A、维生素E、维生素F、维生素H、肌醇、泛醇、对氨基苯甲酸、氨基酸、水解胶原、丝氨酸、羊水、胎盘提取液
保湿剂	保湿作用	甘油、丙二醇、吡咯烷酮羧酸钠山梨醇
角质溶剂	软化角质层剥离作用	乳酸、间苯二酚、水杨酸、α－羟基羧酸(α－AHA)
刺激作用缓解剂	舒缓刺激作用	芦荟、尿囊素
皮脂分泌抑制剂	抑制皮脂分泌	4－噻唑烷羧酸、*S*－芳烷基和*S*－羟甲基半胱氨酸、半胱胺、谷胱甘肽、吡哆素、氨基硫醇、2－苄基硫代乙胺、*N*,*N*′－癸二酰二蛋氨酸、二十碳－5:8:11:14－四烯酸
抗雄性激素	抑制雄性激素	长压定、氟硝丁酰胺、去甲雄甾族化合物
酸度调节剂	调节pH值	柠檬酸、乳酸、三乙醇胺
增稠剂	增加粘度	丙烯酸树脂(Carbomer)、羟乙基纤维素

(三) 养发水配方实例

配方4-3-55　　养发水配方[2](质量分数/%)

	A	B	C
泛醇	1	1.5	0.25
维生素H(D－Biotin)	0.02		—
维生素E烟酸酯	—	—	—
烟酸甲酯	—	—	0.05
尿囊素	—	—	0.05
维生素E乙酸酯	—	0.4	—
樟脑	—	—	0.1
薄荷醇	—	—	0.05
α－没药醇	0.1	—	—
丙烯酸树脂(Carbomer 940)	0.4	—	—
丙烯酸树脂(Carbomer 934)	—	0.3	—
季铵化(乙烯吡咯烷酮/二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯)共聚物	—	0.3	—
油醇醚－20	—	1	—
壬基酚醚－9	3	—	—
辛酸/癸酸三甘油酯	—	3	—
丙二醇	5	4	—
乙醇(95%)	25	—	50
三乙醇胺	0.45	0.25	—
对羟基苯甲酸甲酯	—	0.1	—
2－溴－2－硝基－1,3－丙二醇	0.03	0.04	—
着色剂、香精	适		量
去离子水	加至100.0	100.0	100.0

配方4-3-56　　透过皮肤吸收养发水[37](质量分数/%)

十五烷酸单甘油酯、99%单甘油酯	3.00	日柏酚(Hinokitiol)	0.05
甘油三己酸酯	3.00	两性甲基丙烯酸酯共聚物	0.10
dl－生育酚乙酸酯	0.20	失水山梨醇单月桂酸酯	5.00
维生素H	0.01	乙醇	加至100.00

配方4-3-57　　头发生长促进剂[38](质量分数/%)

D-岩藻糖、5-内酯	10.00	丙醇-2	10.00
乙二醇	10.00	去离子水	加至100.00

配方4-3-58　　刺激头发生长养发水[39](质量分数/%)

二异丙胺二氯乙酸盐	0.50	聚氧乙烯壬基酚醚	0.50
獐牙菜提取物(Swertia herb)	10.00	对羟基苯甲酸甲酯	0.10
单生育酚琥珀酸酯钠盐	0.50	乙醇	60.00
橄榄油	5.00	甘油	5.00
肉豆蔻酸异丙酯	2.00	香精	0.10
异丙基甲基酚	0.50	去离子水	加至100.00

配方4-3-59　　头发复原养发液[40](质量分数/%)

α-糖基-1-抗坏血酸	1.50	月桂基甲基牛磺酸	25.00
α-糖基橙皮苷	1.00	防腐剂、香精	适量
烷基二氨基乙基甘氨酸盐酸盐	0.20	去离子水	加至100.00
月桂基二甲基甜菜碱	20.00		

配方4-3-60　　头皮刺激剂[41](质量分数/%)

橄榄油	5.00	乙醇	0.60
肉豆蔻酸异丙酯	2.00	吉他色林(降血压药,Ketanserin)	0.10
异丙基甲基酚	0.05	甘油	5.10
壬基酚醚-10	0.50	香精	0.10
对羟基苯甲酸甲酯	0.10	去离子水	加至100.00

配方4-3-61　　刺激头发生长的液[42](质量分数/%)

乙醇(ρ=95%)	80.00	聚氧乙烯蓖麻油	0.50
三氟拉嗪(Trifluoperazine)	0.01	香精、着色剂	0.48
日柏酚	0.01	去离子水	加至19.00

配方4-3-62　　生发水[43](质量分数/%)

泛醇醚	0.50	二苯基羟基胺盐酸盐	0.10
生育酚乙酸酯	0.01	腺苷-3',5'-环化物磷酸酯	1.00
水杨酸	0.20	乙醇(50%水溶液)	加至19.00
l-薄荷醇	0.30		

配方4-3-63　　头发生长刺激霜[44](质量分数/%)

脯氨酸N-氧化物	5.000	香精	0.100
白矿油	5.000	甘油	8.000
十六-十八醇	3.000	聚乙二醇4000	5.000
2-辛基十二醇醚	3.000	六偏磷酸钠	0.005
对羟基苯甲酸丙酯	0.300	去离子水	加至100.000

配方4-3-64　　刺激头发生长香波[45](质量分数/%)

月桂醇醚硫酸酯钠盐(30%)	41.40	PEG-15椰油基聚胺(Polyquart H)	1.50
月桂基甜菜碱	4.00	l-酪氨酰精氨酸	10.00
椰油酰胺DEA	1.50	防腐剂、着色剂、香精	适量
油醇醚-3磷酸酯	1.00	去离子水	加至100.00

配方4-3-65　　刺激头发生长的养发水[46](质量分数/%)

橄榄油	5.00	肝素镁盐(Heparin)	2.00
肉豆蔻酸异丙酯	2.00	透明质酸钠	2.00
异丙基甲基酚	0.05	甘油	5.00
聚氧乙烯壬基酚醚	0.50	香精	0.10
对羟基苯甲酸甲酯	0.10	去离子水	加至100.00
乙醇	60.00		

配方4-3-66　　含金鸡钠生发液[1](质量分数/%)

金鸡钠酊	2.0	牙买加酒(Jamaica rum)	15.0
白桦树焦油	0.3	乙醇	50.0
甘油	6.0	香精、着色剂	适量
间苯二酚	0.3	去离子水	加至100.0

配方4-3-67　　含喹宁生发液[1](质量分数/%)

喹宁硫酸盐	0.01~0.2	香精、着色剂	适量
乙醇	30.0	去离子水	加至100.0

配方4-3-68　　含斑蝥素生发液[1](质量分数/%)

斑蝥素	0.002	苹果酸	0.500
乙醇	30.000	去离子水	加至100.0

配方4-3-69　含毛果芸香生发水[1](质量分数/%)

毛果芸香酊	0.5	水杨醇	0.1
辣椒酊	0.5	泛醇	0.2
异丙醇	60.0	去离子水	38.7

配方4-3-70　含维生素生发液[1](质量分数/%)

维生素E烟酸酯	0.1	二氯苯氧氯酚(irgasan DP300)	0.2
肉豆蔻酸异丙酯	3.0	香精	0.5
l-薄荷醇	1.0	乙醇(95%)	80.0
泛酸钙	0.05	去离子水	15.1
氯化羟吡哆素	0.05		

配方4-3-71　含维生素生发液[1](组分A以质量分数/%计)

组分A	乙醇	50.0	花生酸乙酯	10mg
	白桦树新生层树液	7.5	维生素C棕榈酸酯	180mg
	硼酸	0.5	维生素D	10000I.U.
	乙酸甘油酯	2.0	泛酸钙	10mg
	去离子水	40.0	对氨基苯甲酸	5mg
组分B	亚油酸乙酯	10mg	肌醇	10mg

配方4-3-72　养发水[2](质量分数/%)

	油性养发水	半油性养发水	无油性养发水
酒精(95%)	—	80.0	63.0
酒精(无水)	87.0	—	—
蓖麻油	3.0	—	—
肉豆蔻酸异丙酯	9.0	—	—
白矿油	—	12.0	—
橄榄油	—	4.0	—
椿油	—	2.0	—
油醇	—	—	0.5
季铵盐	—	—	3.0
日柏酚(Hinokitol)	0.1	—	—
薁(Azulene)	0.3	—	—
3,4,4'-三氯二苯脲(TCC)	—	0.1	—
六氯酚	适量	—	—
秘鲁香脂	—	1.4	—
丙二醇	—	—	8.0
水杨酸	0.4	0.3	0.3
薄荷脑	0.2	0.2	0.2
叶绿素		适量	
香精		适量	
去离子水	—	—	25.0

二、去头屑养发水

去头屑养发水主要的功能是抑制头发和头皮微生物的生长 (卵状糠疹癣菌,Pityrosporum ovale),使形成的头皮被溶角蛋白剂或剥离剂除去,减少死皮及其在头皮上的粘着作用,可易于清洗除去,并抑制头皮的皮脂分泌,防止皮脂溢(Seborrba)。

配方4-3-73　　抗头屑养发水[47](质量分数/%)

乙醇(95%)	55.00	香精	适量
聚氧乙烯油醇醚	2.00	λ-苹果酸钠	0.05
甘油	5.00	去离子水	加至100.00

配方4-3-74　　抗头屑养发液[1](质量分数/%)

双(2-吡啶基-1-氧化物)二硫化物与硫酸镁或氯化钙的可溶性络合物	0.15	薄荷醇	0.05
		乙醇或异丙醇	50.00
樟脑	0.10	去离子水	加至100.00

配方4-3-75　　去头屑养发液[1](质量分数/%)

由3-氯-1,2-环氧丙烷哌嗪组成的阳离子聚合物	0.5	薄荷醇泛酸酯	0.1
		香精	0.3
月桂基异喹啉鎓溴化物	1.3	乳酸(调节pH)	pH5.0~5.3
乙醇	44.0	去离子水	加至100.0

参考文献

〔1〕 Wilkinson, J.B. eds, Hair Tonis and Conditioners in Harry's Cosmeticology, 7th, Chemical Publishing Company, Inc., New York, 1982, pp.498~520

〔2〕 Williams, D.F. et al, Conditioner, in Chemistry and Technology of the Cosmetics and Toiletries Industry, Blackie Academic & Professional, London, 1992, pp.54~67

〔3〕 deNavarre M.G., Hair Conditioner and Rinses, in The Chemistry and Manufacture of Cosmetics, 2nd Ed., Vol.Ⅳ, deNavarre, M.G. eds, Continental Press, 1975. pp.1097~1109

〔4〕 Jurczyk, M.F., A New Quaternary Conditioner for Damaged Hair, Cosmetics & Toiletries, Vol.,106, No.11, 91~95(1991)

〔5〕 Jurczyk, M.F. et al, Quaternary Ammonium Salt-Applications in Hair Conditioners, Vol. 106, No.4 63~72(1991)

〔6〕 Allardice, A. et al, Hair Conditioning-Quaternary Ammonium Compounds on Various Hair Types, Vol.,108, No.3 107~109(1993)

〔7〕 JP 03,264,516(1991)

〔8〕 JP 03,264,516(1991)

〔9〕 JP 03,291,211(1991)

〔10〕 EP 403,303(1991)

〔11〕 JP 63,222,109(1988)

〔12〕 JP 63,174,916(1988)

〔13〕 EP 529,437(1993)
〔14〕 US 4,975,274(1990)
〔15〕 EP 327,379(1989)
〔16〕 DE 4,113,675(1992)
〔17〕 US 5,160,733(1993)
〔18〕 Hair Care Formulary, Cosmetics & Toiletries, Vol.108, No.3, 119～139(1993)
〔19〕 Shampoos & Conditioners Formulary, Cosmetics & Toiletries, Vol,106, No.4, 83～100(1991)
〔20〕 US 5,328,685(1993)
〔21〕 DE 4,039,063(1991)
〔22〕 WO 94 14,404(1994)
〔23〕 Hair Treatment Formulary, Cosmetics & Toiletries, Vol.,106, No.7, 71～85(1991)
〔24〕 WO 94 08,555(1994)
〔25〕 EP 529,598(1993)
〔26〕 EP 470,381(1992)
〔27〕 EP 531,738(1993)
〔28〕 JP 03 95,108(1991)
〔29〕 EP 521,666 (1993)
〔30〕 WO 94 07,458(1994)
〔31〕 JP 06 72,832(1994)
〔32〕 EP 539,251(1993)
〔33〕 WO 92 16,179(1992)
〔34〕 Orfanos, C.E. et al Eds, Hair and Hair Diseases, Springer－Verlag, Berlin, Heidelberg, New York(1990)
〔35〕 Rushton, D.H. et al, Hair Loss in Women, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.11, 49～52(1991)
〔36〕 Rook, A. et al, Diseases of the Hair and Hair Scalp, Oxford, Blackwell Scientific Press (1991)
〔37〕 JP 03,261,708(1991)
〔38〕 JP 05 97,651(1993)
〔39〕 JP 03,206,021(1991)
〔40〕 EP 461,827(1991)
〔41〕 JP 04,253,904(1992)
〔42〕 JP 01,238,515(1989)
〔43〕 JP 63 88,112(1938)
〔44〕 JP 03,178,918(1991)
〔45〕 WO 94 09,750(1994)
〔46〕 JP 04,305,517(1992)
〔47〕 JP 63,198,611(1988)
〔48〕 Med, K.O., Cosmetics Products Influencing Hair Growth, Cosmetics & Toiletries, Vol.103, 69～79(1985)
〔49〕 黄汉生译,《生发剂的开发》,见《日用化学工业译丛》,1992(2),39～42页。

第四章 整发制品

第一节 整发制品概述

整发制品(Hair dressings)是以美化发型为主要目的的化妆品，也称为头发修饰化妆品(Hair grooming)。无论是男士或女士使用的整头制品都是为了使头发保持天然、健康和美观的外表，光亮而不油腻;使头发易于修饰和定型，并具有一定程度的调理作用，不受或少受日常各种活动和所处各种环境的影响(如风、湿度、干燥天气、冷、热和阳光等)。

整发制品是一类具有潮流趋向性的制品。上述特性和作用的相对重要性是变化的，它取决于不同国家或地区的民族习惯和爱好、年龄、性别和头发的类型。其中性别不同的消费者对产品性能要求的差别较显著，男士整发制品主要的要求有足够的控制作用，便于头发的修饰，其次是光泽，因而，过去的男士整发制品都以含油性的原料为基质;女士整发制品首先着重于美观和健康的外表，同时考虑保持持久的发型，不油腻。

近年来，整发制品趋向于使头发具有天然的外观(Natural look)。男士和女士整发制品的界限较模糊，一些女士使用的主要整发制品(如喷发胶、摩丝和定型凝胶制品等)，男士也开始使用，成为男女通用(Unisex)的整发制品。

整发制品受潮流趋向影响较大，特别是妇女发型潮流的影响。50年代末至60年代初，妇女流行法式向头顶的大圈卷发和蓬松向上的发型，消费者要求有较好定型作用的整发制品，因此，以高分子树脂为基质的气雾剂型喷发胶开始流行。60年代末至70年代初，妇女流行略带油光的长发，要求整发产品具有更好的调理作用。70年代末至80年代初，妇女发式由长发转变为“朋客”(Punk)摇滚乐师式的发型，要求整发制品具有特别高的发型保持能力，使头发挺硬和持久，开始流行摩丝和凝胶型的整发制品。80年代末至90年代初，妇女发型多样化，着重于适应不同的情况(如不同的社交场合、职业、季节和环境等)，迅速变化，更倾向于天然外观和头发护理、使头发修饰和护理相结合。各种类型的护发摩丝(如保湿、调理和焗油等)开始流行，这就构成整发制品的多样性。

现今，整发制品可分为如下六类:

① 喷发胶(Hair sprays)，包括气雾剂型喷发胶(Aerosol hair sprays)和手按泵型喷发胶(Pump hair sprays)。

② 定型摩丝(Styling mousse)。

③ 定型凝胶(Hair styling gel)。

④ 乳化型整发制品，包括O/W型和W/O型的乳液(Setting Lotion)及膏霜(Hair Cream)。

⑤ 油性整发制品(Brilliantines)，包括发油(Hair oil)、润发脂(Pomado)和发蜡条(Cosmetique)。

⑥ 其他整发制品，如含醇头发定型液和双层头发定型液等。

传统的整发制品主要是油性制品(如发油和发蜡等),直至40年代初才出现第一种由天然粘胶水－醇溶液组成的定型液,开始,主要使用黄蓍胶、梧桐胶、榅桲子胶、阿拉伯胶和叉角菜等,后来主要使用紫胶(Shellac)。从40年代至今,经过了50多年的发展变化,至今已形成包括天然、半合成和合成水/醇溶液的聚合物在内,具有各种功能的一系列的产品,满足各类型消费者的需要。

一、头发定型制品使用聚合物发展的过程和趋向[1~3]

第一种用于气雾剂型定型发胶的聚合物是紫胶。以紫胶为基质的产品梳刷困难、脆性、梳理时易产生碎片,很难从头发上清洗除去。不久以后,在50年代初,出现了第一种喷发胶用的合成树脂——聚乙烯吡咯烷酮(PVP),它具有很好的定型作用和优良可清洗性,只是吸湿性太强,以至没有足够的耐湿性。

直至70年代初,定型发胶用的新型聚合物不断发展,其主要发展动力是为适应消费者变化的需要(表4－4－1)。消费者要求产品具有多种特性,如使用方便,容易梳/刷,形成快干和不会碎裂的不粘的膜,其中最重要的是具有耐湿性能和可清洗性。

表 4-4-1　定型发胶配方发展过程的竞争焦点

年　份	配方竞争的焦点	发展推动力
40年代后期	发展气雾剂型喷发胶	消费者需要
50年代初期	发展合成聚合物	消费者需要
1958年	改进耐湿性聚合物	消费者需要
1959年	改进聚合物合成	消费者需要
70年代初期	天然/清洁的发型	消费者需要
1979年	取代氟氯烃(CFCs)推进剂	法规要求
1985年	除去二氯甲烷	法规要求
1993年	服从挥发性有机物(VOC)w=80%规定	法规要求

从70年代后期开始,要求配方师改变产品的配方,使之符合环境保护和法规的要求。在1979年,一些国家禁止使用CFCs和1985年停止使用共溶剂二氯甲烷的禁令,是影响工业发展趋向的两个方面主要的变化,成为当时发展头发定型聚合物竞争的焦点。

近年来,世界各国和地区开始提出降低释放于大气环境中挥发性有机化合物(VOCs)的含量,这对头发定型产品,特别是气雾剂型喷发胶产生极大的影响。在1992年,美国加利福尼亚州已训令气雾剂型喷发胶VOCs含量降至w=80%。美国其他州和一些欧共体成员也积极响应。

尽管过去的50多年定型发胶用的聚合物已有很大的发展,从各方面满足消费者不断变化的需要和法规的要求,但迄今为止,既保持原有优异的功能,又满足低VOCs法规的要求是很困难的,这问题现已成为发展新产品竞争的焦点。

现今,头发定型制品使用的聚合物主要是合成聚合物(图4－4－1)。尽管其品种是各种各样的,但聚合物的骨架主要包括表4－4－2所列的官能团。由这些官能团线性组合,可设计出具有不同特性的聚合物。

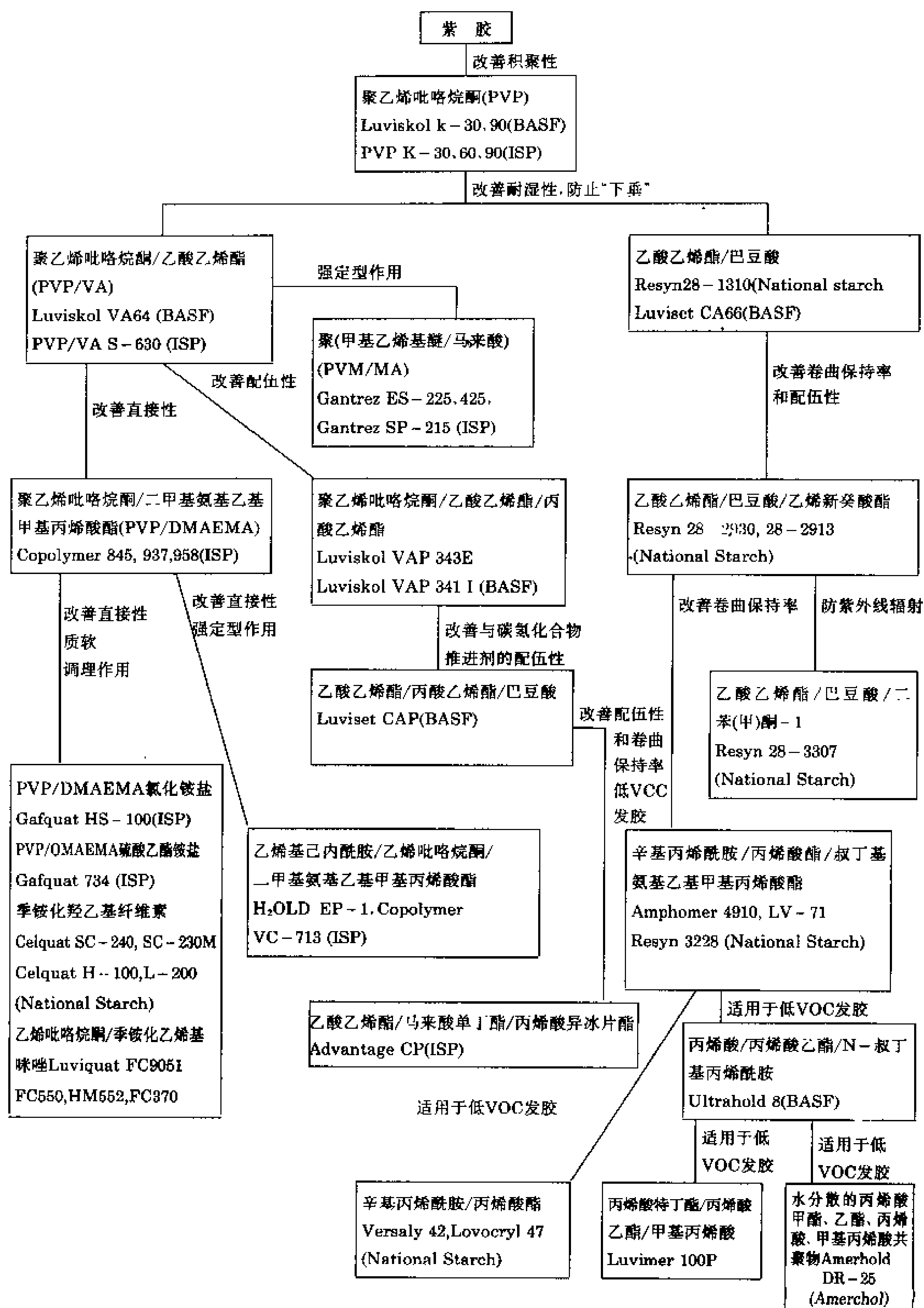


图 4－4－1 头发定型聚合物的发展趋向

表 4-4-2　　头发定型制品使用聚合物的典型官能团

官能团	结构式
环状结构	$-CH_2-CH-$ 下接 N，N 与 H_2C、$C=O$ 成环，环另一侧为 H_2C-CH_2（PVP） $-CH_2-CH-$ 下接 N，N 与 H_2C、$C=O$ 成环，环另一侧为 H_2C-CH_2、H_2C-CH_2　己烯基己内酰胺
羧酸基	$-\overset{\overset{O}{\Vert}}{C}-OH$
酯类	$-\overset{\overset{O}{\Vert}}{C}-OR$
丙烯酸酯	$-CH_2=C-\overset{\overset{O}{\Vert}}{C}-OR$
酰胺	$-\overset{\overset{O}{\Vert}}{C}-N\lt$
胺	$-N\lt$
乙酸乙烯酯	$-CH_2=CH-O-\overset{\overset{O}{\Vert}}{C}-R$

二、头发定型制品常用的聚合物[4~10]

表4－4－3列出国外市售的较常用的头发定型制品用的聚合物。国内生产头发定型制品用的聚合物种类较少，例如PVP、PVP/VA、甲基丙烯酸酯类三元共聚（相当于Gafquat 755N)等。从其质量、功能和价格等综合分析，它们还缺乏竞争力，有待进一步的发展。

第二节　喷发胶的配方组成

喷发胶主要的作用是定型和修饰头发，以满足各种发型的需要。喷发胶呈雾状均匀地喷洒在干发上，在每根头发表面形成一薄层聚合物，这些聚合物膜将头发粘合在一起；当溶剂蒸发后，聚合物薄膜具有一定的坚韧性，使头发牢固地保持设定的发型。

早期的喷头胶由于受到所使用的聚合物性能和喷雾阀门的限制，使用时不很方便。气雾剂型喷发胶的出现，使喷发胶市场急速地增长，成为最主要的头发定型制品，在1970年左右达到最高峰。后来，由于青年人中，流行柔软自然的头型，喷发胶销售量开始下降。自从1975年CFCs对臭氧层破坏的问题发现以后，喷发胶的市场又进一步下降。美国于1978年，北欧于1979年，英国于1989年，纷纷开始禁止CFCs在气雾剂产品中使用;90年代初，一些国家和地区开始立法限制低挥发性有机化合物(VOCs)的使用量，用LPG代替

表 4-4-3 头发定型制品常用聚合物

聚合物	商品名(生产厂)	产品供应形式	性质					应用范围				
			水溶性	醇溶性	LPG溶性	卷曲保持性	防潮性	气雾剂喷发胶	定型液	定型摩丝	定型凝胶	定型发乳
聚乙烯吡咯烷酮(PVP)	Luviskol K(BASF) PVPK-30(ISP)	白色粉末或水溶液	××	×	–	×	–	√	√	√	√	√
聚乙烯吡咯烷酮/乙酸乙烯酯 (PVP/VA)	Luviskol VA(BASF) PVP/VAS-630(ISP)	白色粉末或50%水、乙醇或异丙醇溶液	××	×	×	×	×	√	√	√	√	
聚乙烯吡咯烷酮/二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯(PVP/DMAEMA)	Copolymer 845,937,958(ISP)	20%水溶液或50%乙醇溶液	××	××	×	×	×	√	√	√	√	√
乙烯吡咯烷酮/二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯硫酸乙酯铵盐 (Polyquaterium-11)	Gafquat 734 Gafquat 755N(ISP) Luviquat PQ-11 (BASF)	50%乙醇溶液或20%水溶液	××	××	×	×	×	√	√	√	√	
乙烯吡咯烷酮/甲基丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵	Gafquat HS-100	20%水溶液	××	××	×	×	×	√	√	√	√	√
乙烯吡咯烷酮/季铵化乙烯基咪唑啉	Luviquat FC-370, 550, 905 Luviquat HM552 (BASF)	38%~42%水、醇溶液 19%~21%水溶液	××	××	×	–	×	√	√	√	√	√
乙烯基己内酰胺/乙烯吡咯烷酮/二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯	H_2OLD EP-1 Copolymer VC-7B (ISP)	白色粉末,37%乙醇溶液	××	×	××	××	××	√	√	√	√	√
乙烯吡咯烷酮/甲基丙烯酸酯/甲基丙烯酸	Luviflex VBM 35 (BASP)	50%乙醇溶液	××	××	××	×	××	√	√	√	√	√
丙烯酸特丁酯/丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸	Luvimer 100P (BASP)	白色粉末	中和后可溶	××	××	××	×	√	√			

续表

聚合物	商品名(生产厂)	产品供应形式	性质					应用范围				
			水溶性	醇溶性	LPG溶性	卷曲保持性	防潮性	气雾剂喷发胶	定型液	定型摩丝	定型凝胶	定型发乳
乙烯吡咯烷酮/乙酸乙烯酯/丙酸乙烯酸	Luviskol VAP343E Luviskol VAP343I (BASF)	50%乙醇溶液 50%异丙醇溶液	×× ××	×× ××	×× ××	× ×	×× ××	√	√	√	√	√
聚(甲基乙烯基醚/顺式丁烯二酸单烷基酯)(PVM/MA酯类)	GantrEZ SP-215 ES-225 GantrEZ ES-335 GantrEZ ES-425 (ISP) ES-435	50%乙醇溶液 50%异丙醇溶液 50%乙醇溶液	×	××	××	××	××	√	√			
甲基乙烯基醚/顺式丁烯二酸酐/1,9-癸二烯交联聚合物	Stabileze 06 (ISP)	白色粉末	分散 中和后可溶	—	—	×	×				√	√
乙酸乙烯酯/巴豆酸	Resyn 28-1310 (National Starch) Luviset CA66 (BASF)	半透明细珠粒	中和后可溶	××	—	×	××	√	√			
乙酸乙烯酯/巴豆酸/新癸酸乙烯酯	Resyn 28-2913 Resyn 28-2930 (National Starch)	细珠 透明细珠	中和后可溶	××	××	××	××	√	√			√
乙酸乙烯酯/巴豆酸/丙酸乙烯酯	Luviset CAP(BASF)	粉末	中和后可溶	××	××	×	×	√	√	√		
丙烯酸/辛基丙烯酰胺	Versatyl-40,42 Lovocry 47 (National Starch)	白色粉末 白色粉末	中和后可溶	××	××	×	×	√	√			
乙酸乙烯酯/马来酸单丁酯/丙烯酸异冰片基酯	Advantage CP(ISP)	50%乙醇溶液	中和后可溶	××	××	××	××	√	√			
辛基丙烯酰胺/丙烯酸盐/叔丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯	Amphomer 4910 LV-T1 (National Starch)	白色粉末	中和后可溶	××	××	××	×	√	√	√	√	
丙烯酸/丙烯酸乙酯/N-叔丁基丙烯酰胺	Ultrahold 8 (BASF)	白色细颗粒	中和后可溶	××	××	××	××	√		√		

注: ××: 优; ×:良好; —:差;产品供应形式中溶液浓度均指体积质量

CFCs，禁止使用二氯甲烷。这些因素使喷发胶，特别是气雾剂型喷发胶市场逐渐下降，摩丝和定型凝胶开始增长。尽管如此，但喷发胶的年销售额仍仅次于香波，居护发制品的第二位。在气雾剂制品中占的比例也很大。

一、理想的喷发胶应具备的特性

① 喷雾必须很细。

② 喷射力应较温和、喷雾应细小，不应使头发喷得很湿，在喷雾到达头发之前，不应变干。

③ 在短时间内能分散于较大的面积，干燥快。

④ 形成薄膜应较有韧性，不会因头发移动而破碎。

⑤ 形成膜对头发有一定亲合性，不会因梳理或刷产生脱落的碎片。

⑥ 在头发上不会引起积聚，容易用香波清洗除去。

⑦ 形成膜没有发粘感；在高湿度情况下，仍能具有良好卷曲保持作用。

⑧ 赋予头发天然光泽。

一种喷发胶要全面达到上述的特性是很困难的。有些特性之间存在一些矛盾，例如亲合性和容易清洗只能采取折衷的方法解决。此外，近年来环境法规的要求和消费者环保意识的增强，要求喷发胶降低VOCs的含量首先是$w=80\%$，后来$w=55\%$VOCs；推进剂用CFCs变为LPG和DME(二甲醚)。

二、喷发胶的配方组成[11~13]

喷发胶可分为气雾剂型喷发胶和手按泵型喷发胶。两者的配方组成相近。手按泵型喷发胶由于推动力不如气雾剂型喷发胶，如要求雾化程度相同，基质粘度会较稀，含挥发性溶剂要增加。要达到较高卷曲保持率，树脂的选用也要合适。低VOCs配方会遇到较多的问题。一般喷发胶配方组成如表4－4－4所表示。

表 4-4-4　喷发胶配方的组成

结构组分	主要功能	代表性原料	含量范围w/%
聚合物	头发定型 抗静电作用	见表4－4－3	5～10
溶剂	溶解作用 粘度调节 雾化程度调节 干燥速度调节 VOCs含量控制	去离子水、乙醇、 异丙醇、多数情况为水/醇体系	60～95 (醇类)
中和剂	中和树脂中有机酸 改变聚合物溶解度 影响其他功能	2－氨基－2－甲基－1－丙醇、 三乙醇胺、2－氨基－2－甲基－ 1,3－二丙醇	适量
增塑剂	改善聚合物膜柔韧性	酯类、二甲基硅氧烷/聚醚	聚合物干基～5
香精	赋香	根据消费者要求选用	适量
其他添加剂：防腐剂	抑制微生物生成	凯松－CG、2－溴－2－硝基－1,3－丙二醇	适量
加溶剂	加溶香精，增加透明度	油醇醚－20、PEG－40蓖麻油	适量
腐蚀抑制剂	抑制基质对金属容器腐蚀	吗啉、苯甲酸钠	适量
紫外线吸收剂	抗紫外线辐射	二苯(甲)酮－3	适量
头发营养调理剂	营养、调理作用	维生素E醋酸酯、蛋白、泛醇	适量
推进剂	产生气雾	LPG、DME、1,1－二氟乙烷(1520)	15～30

(一) 聚合物

聚合物的选择与要求产品的功能有关。聚合物的种类、相对分子质量和相对分子质量分布、使用浓度、水/醇比例、分散剂和加溶剂的存在对产品的粘度都有影响. 这直接影响到喷发胶雾化粒径大小。粒经太大, 只能喷在表面, 且易形成"点焊";而粒径太小, 使用时易飘飞掉, 浪费较大, 一般认为30～55μm较合适。这些因素对手按泵型喷发胶较重要, 对于气雾剂型喷发胶,阀门的类型和推进剂/基料比也有较大的影响。

聚合物的选择应考虑到如下的几个方面:

① 聚合物与推进剂的配伍性(如与LPG和DME的配伍)。

② 雾化程度尽可能的使雾滴较细。

③ 卷曲保持率要高。即使在湿度较大的条件下,仍具有较高的卷曲保持率。

④ 易于清洗干净,不会在头发上积聚。

⑤ 聚合物产品质量稳定,能及时供应,经济成本符合要求。

⑥ 经毒理学试验,证实可安全使用。

(二) 溶剂

对于非气雾剂型的喷发胶来说, 主要的溶剂是乙醇或含有小量水的醇/水混合体系。乙醇有较合适的蒸发速度,其气味也易被香精掩盖,对树脂溶解能力较好, 价格也适合。异丙醇在一些酒精税收高的国家里也使用,但其蒸发速度较慢,气味较大。在欧洲, 市售溶剂有t－丁醇和用N－[2－[(2,6－二甲基苯基)氨基]－2－羰乙基]－N,N－二乙基苯甲基苯甲酸铵盐变性的酒精(商品名Bitrex, CTFA名Denatonium benzoate)。

溶剂体系中,水的作用如下:

① 改善一些不完全溶于乙醇中的树脂的溶解度。

② 减慢蒸发速度。

③ 降低成本。

④ 防止中和程度较高的含酸树脂体系产生沉淀。含酸树脂被中和程度越高, 水溶性增大, 醇溶性下降, 有些情况下, 产生胶体溶液。长时间放置后, 当胶体粒子絮凝, 产生沉淀,影响产品的稳定性。

⑤ 降低喷发胶VOCs含量,符合环保法规的要求。

(三) 中和剂

只有使用那些含有酸性基团的树脂时才需添加中和剂中和,可完全中和或部分中和。中和程度不同对产品的性质有较大的影响(表4－4－5), 可利用改变它的中和程度来调节

表 4-4-5　　改变中和程度对大多数聚合物性质的影响

	低百分比被中和		高百分比被中和
水溶解性	————	增大	————→
与烃类配伍性	←————	增大	————
定型牢固性/脆性	←————	增大	————
在高湿度时的粘性	————	增大	————→
容易被香波清除	————	增大	————→
梳刷时容易脱落	←————	增大	————

产品的特性，获得最佳的效果。

最常用作中和剂的有机碱包括: 2－氨基－2－甲基－丙醇－1(AMP)、2－氨基－2－甲基－1,3－二丙醇(AMPD)、三乙醇胺(TEA)、三异丙醇胺(TIPA)和三(羟甲基)氨基甲烷(Tris)。其中AMP最常使用。

(四) 增塑剂

增塑剂的作用是改善聚合物膜的性质，使其更赋有柔韧性，一般用量为聚合物干基质量分数的5%。很多不同的化合物可用作增塑剂，其中包括酯类(一般为液态)、各种二甲基硅氧烷(苯基甲基硅氧烷有很好醇溶性，特别有效)、二甲基硅氧烷/聚醚、蛋白质、多元醇、羊毛脂衍生物等。应注意到配方中其他制剂，如香精，有时也有增塑作用。

不合适的增塑剂对聚合物膜有严重的影响，会使膜的强度下降，暗淡无光泽。一般需要进行涂片的显微镜观察，确定膜的均匀性。有些情况下，不一定需要添加增塑剂。

(五) 香精

由于喷发胶含有乙醇，故香精易于溶解，加香不会有困难。主要是避免树脂、增塑剂、气雾制品中的推进剂和乙醇气味对香精气味的干扰。乙醇的气味是较难掩盖的。必须通过使用试验进行筛选。

(六) 其他添加剂

喷发胶含有乙醇，一般不需要添加防腐剂，少量的防腐剂对产品稳定也有一些好处。加溶剂也同样可以不使用。其他的添加剂，如氨基酸、维生素和植物提取物可按需要添加少量，但应注意到与基质配伍的问题。紫外线吸收剂也可按需要添加。

含水的喷发胶可能引起马口铁容器的腐蚀，从而降低货架寿命。一般采用添加腐蚀抑制剂和内涂层解决容器的防腐问题。铝容器没有腐蚀性问题，但成本较高。表4－4－6列出

表 4-4-6　　一些低VOC气雾剂使用的腐蚀抑制剂[29]

名　称	CTFA名
2－氨基－2－甲基－1,3－丙二醇	Aminomethyl propanediol
N－月桂基亚氨基二丙酸二钠	Sodium lauraminodipropinate
聚甘油－4油酸酯	Polyglyceryl－4 Oleate
硼酸单乙醇胺盐和单丙醇胺盐	MEA－borate(and)MIPA－borate
羧乙基烷基磷酸酯铵盐(Quaterium－52)	Oxyethylalkyl ammonium phasphate
辛酰基两性丙酸盐	Capryloamphopropionate
N－牛油脂基三亚甲基二胺油酸盐	—
油酰肌氨酸	*N*－Oleyl sarcosine
吗啉	Morpholine
氢氧化铵	Ammonium hydroxide
苯甲酸钠	Sodium benzoate
十二烯基磺基琥珀酸酯二钠盐	Disodium dodecenyl sulfosuccinate
月桂酰肌氨酸钠	Sodium Lauroyl sarcosinate
葡糖酰胺丙基二甲基－2羟乙基氯化铵	Quaterium－22
N－椰油基氨基丙酸三乙醇胺盐	TEA cocoaminopropionic acid

一些低VOC气雾剂可能使用的腐蚀抑制剂。一般用量质量分数为0.1%～0.3%。最佳用量与聚合物的类型和浓度有关。

(七) 推进剂

现今，常用的符合环保法规要求的推进剂包括: LPG(异丁烷/丙烷: 80/20)、DME和1,1－二氟乙烷(152a)。用量范围质量分数为15%～30%。

第三节　喷发胶的质量评价

喷发胶用的聚合物品种繁多，市售喷发胶的配方也是各种各样的，需要对其质量进行正确的评价，包括对聚合物的筛选和最终产品的评价。定型发胶的行业标准只对一些理化指标进行测定，而对其使用性能没有作明确的说明。迄今为止，对喷发胶的性能评定还没有一个统一的标准，一些聚合物生产厂家和化妆品公司都提出了一些评价喷发胶性能的方法，可作为筛选聚合物和最终产品性能的参考。

一、喷发胶质量评价的程序

喷发胶质量评价包括体外成膜的评价，发束试验和使用评价三方面。

体外成膜的评价包括: 硬度(Hardness)、透明度(Clarity)、粘着性(Stickiness)、发粘性(Tackiness)、剥落(Haking)、光泽(Gloss)、溶解性(Solubility)、可清洗性和吸湿性。

发束试验包括: 卷曲保持率、梳理性(柔软和抗缠绕、剥落成片、光亮度、粘着性、发粘性和刚性。

使用评价包括: "半头"试验、发廊试验。表4－4－7列出喷发胶的质量评价的主要程度。

表 4-4-7　　喷发胶产品质量评价的主要程序

目的	试验月项
新树脂筛选	刚度 发粘性和粘合性 对头发亲合性
对推进剂和溶剂体系评价	在透明玻璃试验管中的配伍性试验 喷出率试验 内压测定 喷雾图象观察
阀门、启动器等元件的评价	喷雾图象观察 喷雾锥型角
配方的评价	玻璃板和发束的喷雾试验 卷曲保持率 发廊和家庭消费者的试验
常规评价	喷雾图象观察 喷出率测定 卷曲保持率 平板试验测定发粘性和耐湿性 内压测定 检漏

二、一些常用的评价方法

表4－4－7所列的试验项目中，有些是作为产品出厂的常规检测项，如内压测定、喷出率、起喷次数和泄漏试验等，其测定方法可参考QB1644—92。喷雾图象和锥型角、平板喷雾试验是通过感观评定进行。对头发的亲合性和可清洗性可用示踪原子法进行，要求较严格的试验条件，一般由聚合物生产厂进行，向使用者提供有关结果，但也可凭长期使用的感观评价估计。较常评价的项目包括刚度，卷曲保留率，发粘性，与LPG、DME和水的可混性，头发润湿作用。

(一) 刚度的测定

刚度测定(Stiffness tests)可用于树脂筛选和最终产品的评价。在筛选树脂时，以乙醇作溶剂，必要时要加中和剂。其测定方法如下：

① 测定是在75％相对湿度及20°C温度下进行。发样的质量为2g，长24cm。

② 将发样在w＝50％乙醇中洗1次，然后在含w＝10％活性物的月桂醇醚硫酸酯钠盐溶液洗2次，再用水冲洗干净。在室温下干燥3h。

③ 将发样浸没于欲测试的成膜剂高聚物溶液中。取出发样，用两个手指挤出发束上过多的溶液，再用滤纸吸干，使每根发样的质量比处理前增加0.4～0.5g。将湿发束用手工成型，呈圆棒状。在20°C和75％相对湿度下干燥过夜。

④ 在恒温(20°C)和恒湿(75％相对湿度)箱内进行测定，将发束匀称地放在两根棍棒(直径6mm)上，棍棒距离90mm(图4－4－2)。

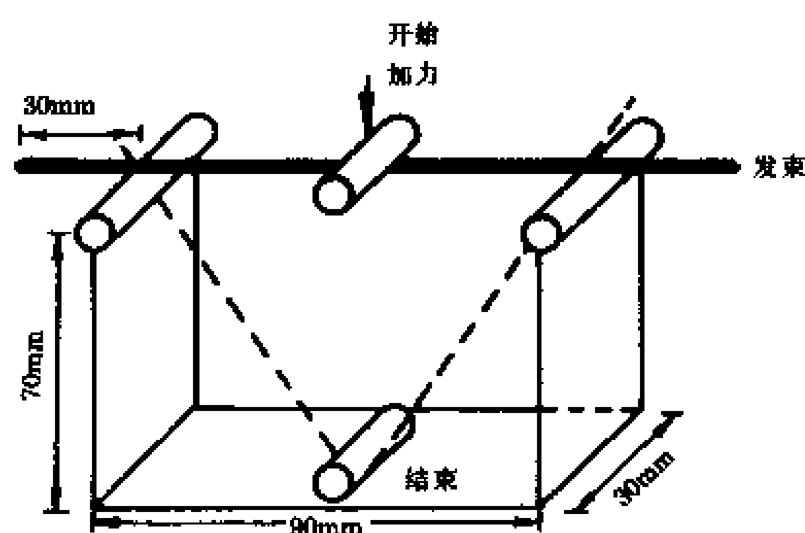


图 4－4－2 刚度测定示意图

⑤ 将尺寸相同的第三根棍棒，置于两条棍棒之间的发束上，并将这根棍棒向下压，压力逐渐增加，直至发束上的聚合物破裂，发束掉下来为止。那时所施的压力相应克服聚合物弹性、粘结力和结构破坏所需的弯曲力，以g表示，用称重法测定。每次试验需测10个数据，相对误差不得超过15％。以测得弯曲力作为刚度值。也可作相对比较，进行归一化，将聚合物溶液含固量质量分数为3％，弯曲力150g定为100％，其它按比例推算，求得相对值。

(二) 卷曲保持率的测定

卷曲保持率(Cure reten tion)是定型喷发胶重要的功能特性。卷曲保持率与相对湿度有较大的关系。一般在较大相对湿度(RH)90％和25°C条件下进行测定。其测定方法如下：

① 发样的质量约2g，长度为15.5cm。

② 将发样用$w=10\%$活性物月桂醇醚硫酸钠溶液洗2次，用水冲清干净，然后放入40°C、$w=50\%$乙醇溶液中，浸40min。

③ 用拇指和食指挤出过多的液体，然后将发样绕在直径12mm的玻璃管上。在65～70°C下干燥1h。

④ 在室温下冷却15min后将卷发解开。用配制好试样喷涂4s(相距约10cm)，喷涂时将发样转动，使各方向喷涂均匀，然后，平放于水平表面，并在室温下干燥1h。

⑤ 将卷发悬挂，测定干燥后头发长度(L_0)，将发样悬挂在空调箱内(25°C，RH90%)，分别于15min，30min，60min，2h，3h，4h，5h及24h测定其长度。一般取5h测定的头发长度为特性值进行对比。

⑥ 卷曲保持率的计算：

$$卷曲保持率=\frac{L-L_t}{L-L_0}\times100\%$$

式中：L ——头发长度(15.5cm)；

L_0 干燥后头发长度；

L_t ——在某一时间t时头发长度。

强定型喷发胶60min后卷曲保持率可达80%～90%，一般情况为50%～70%。

(三) 发粘性的测定

发粘性(Tackiness)是树脂膜在一定湿度下的粘性、凭测定者的触感判断。测定方法如下：

① 在无水乙醇中配制$w=5\%$树脂固体溶液。

② 在室温下将上述溶液2ml倒入玻璃片上，在室温及指定相对湿度下静置18h。

③ 发粘性的测定是采用拇指压在树脂膜上，然后将拇指移去。按下列触感评分：

0——不发粘　=发粘性0%

1——轻度发粘=发粘性33%

2——中等发粘=发粘性66%

3——高度粘　=发粘性100%

测定5个数据，取其平均值。

下列发粘性已知的树脂，可在每次评估时作为对比样品：

Ultrahold 8=0.0

Grantrez ES 225或Luviskol VAP 343E=1.5

Luviskol K30=2.5

(四) 水的可混性测定

水的可混性(Water tolerance)也称为耐水量，即乙醇/水溶解的树脂溶液仍然保持澄清透明时，水的最高含量(质量分数)。测定温度可分别为0°C或室温(25°C)。其测定方法如下：

① 在锥形瓶中加入5g树脂，再加入乙醇，直至溶液质量为25g。必需时，可添加中和剂中和。用磁力搅拌器搅拌直至均匀为止。

② 从滴定管中开始慢慢滴入水，不断搅拌当出现稳定的混浊时，记录下加入水的

质量m，按下式计算其最高可混性：

$$最高可混性=\frac{m}{25+m}\times 100\%$$

(五) LPG或DME可混性测定

LPG或DME可混性(Tolerance)也称为耐LPG或DME量，即乙醇或乙醇/水体系的树脂溶液仍然保持澄清透明时，LPG或DME的最高含量(质量分数w)。测定温度为0°C。其测定方法如下：

① 在50ml带阀门的玻璃气雾剂试验管中，加入0.9g树脂，14.1g乙醇(或按配方配制的体系)，必要时加入中和剂中和。密封好试验管。

② 将试验管放入干冰－乙醇浴中冷却至0°C。从阀门压入LPG或DME，每次加1～2g，轻轻摇匀分散。温度保持在0°C。继续加入LPG或DME，直至溶液混浊，浊点为0°C。

为了统一计算和试验基础，上述用量以溶剂总重量30g为基础。若浊点时所用的LPG或DME比15g多或少时，则需重新计算百分比，并重新进行试验。改变开始时乙醇添加量，使溶剂总重量在30g时，溶液产生混浊，这时计算出的最高可混性才确定为使用特性。

例如，树脂0.9g，乙醇14.1g。若加入25gLPG或DME后，在0°C形成浊点，则其可混性为25/(25＋14.1)＝64％LPG或DME，只要使用w＝36％乙醇，如溶剂的总质量为30g，应使用乙醇10.80g。采用树脂0.9g，乙醇10.80g重新进行试验，若加入约19.2gLPG或DME时在0°C形成浊点，则该体系的LPG或DME的可混性为：

$$\frac{19.2}{10.8+19.2}\times 100\%=64\%(\text{LPG或DME可混性})$$

第四节　低VOC喷发胶

现今，护发制品工业面临的挑战是生产既符合环境保护要求，又能保持或改善原有产品功能的新产品。随着法规要求的变化和消费者环保意识加强，对护发制品工业，特别是一些气雾剂制品的压力越来越大。主要体现在禁用CFC和二氯甲烷及限制VOC(挥发性有机化合物)含量，以防止CFC对臭氧层的破坏，提高空气的质量。美国联邦和州的有关机构希望限制各种来源的VOC散发。现今的第一个限制VOC用量的法规是美国加利福尼亚州及加利福尼亚空气资源委员会(CARB)制订的，后来，美国一些州也相继制定有关法规(表4－4－8)。1995年3月23日，美国环境保护厅宣布1997年4月为期限，喷发胶、摩丝、定型凝胶、指甲油清除剂、剃须膏、腋下止汗剂和除臭剂等VOC总含量最少限制在w＝80％。

现今，我国还没有明确法规限制VOC，但随着环保意识的加强，会逐渐往这个方向发展。限制一些个人护理品的VOC含量，推动了一些原料生产厂家发展适应低VOC要求的聚合物，一些气雾剂容器和阀门制造商研制新的喷雾系统，化妆品公司也配制使用效果与通常流行产品相近的低VOC产品。

表 4-4-8　　美国限制VOC含量的法规[9]

州　名	实施日期	产品和VOC限制
加尼福尼亚州(CA)	1993	喷发胶,80%
加尼福尼亚州(CA)	1994	摩丝,16%
纽约州(NY)	1994	喷发胶,80%
康涅狄格州(CT)	1-1-1996	气雾剂型止汗剂,60%
		气雾剂型除臭剂,20%
		喷发胶,80%
纽约州、加州	1988(已颁布)	喷发胶,55%
康涅狄格州(CT)	1-1　1998(建议)	喷发胶,55%

注: VOC限制量以质量分数计

一、低VOC喷发胶配方的有关问题

低VOC喷发胶的配方是较复杂的。传统喷发胶多数是无水或含VOC质量分数为93%～97%。短期内,在配方中添加少量的水来代替其中的乙醇或推进剂可能有助于满足质量分数为80%VOC限量,并且也是最经济的方法。然而,含水量的增加会引起溶剂/推进剂配伍性变化和导致对铁罐的可能的腐蚀作用。

当水添加于喷发胶配方中,会直接或间接地改变喷发胶的物理性质,例如,随着水/醇体系中水含量的增加,体系的粘度、密度、表面张力、喷雾粒子大小(表4-4-9)、对罐腐蚀的可能性增加。与此同时,碳氢化合物的配伍性下降和树脂的配伍性改变。表4-4-10说明这些变化如何影响产品的功能,并最终影响消费者接受的程度。

表 4-4-9　　乙醇/水体系的喷雾粒子中值平均直径①
[Average mediam diameter D (V,0.5)]

乙醇/水比(质量分数)	100/0	80/20	55/45	0/100
D(V,05)/μm②	41.46	51.92	65.65	67.69

注: ① 用Malvern 2600粒子大小分析仪测定
② D(V,05)为中值平均直径,表示50%的粒子等于或少于D(V,0.5)值

表 4-4-10　　喷发胶配方含水量增加对物理性质和产品功能的影响

物理性质变化	产品功能变化
粘度增加(含水量40%～50%时达到最大值,然后又随水的含量增加而下降)	较湿的喷雾,较长的干燥时间
密度增加	重的喷雾,卷曲下垂增加
表面张力增加	差的喷雾特性,易形成"焊点"
碳氢化合物配伍性下降	每1次按钮,喷到头上有效物减少,要获同样效果,增加成本
树脂配伍性变化	较湿、较粘的喷雾
喷雾粒子D(V,0.5)增大	较长干燥时间,更下垂卷曲
对铁罐腐蚀可能性增加	更高的包装成本

要解决低VOC喷发胶配方有关问题，树脂的选择是关键问题。此外，推进剂选择和复配、阀门体系的改进、铁罐内涂层和腐蚀抑制剂的选用等都起着很大的作用。气雾剂喷雾阀门体系的构成对干燥时间和喷雾速率起着关键的作用。阀门体系的选择包括制动器、阀杆、阀壳和浸管，它们能减小喷雾速率和把喷雾微粒分为更小、更易干燥的粒子。

二、低VOC喷发胶用的聚合物

适用于低VOC喷发胶的聚合物应在溶于乙醇/水/LPG或DME混合物时，在较高的浓度下，形成低粘度的溶液。较高的浓度和低粘度的溶液有利于形成较微细的喷雾，更均匀和分散的、不发粘的较快干的覆盖膜。表4－4－11列出一些市售的适用于低VOC头发定型制品的树脂。表4－4－12列出一些低VOC喷发胶适用的树脂溶液比粘度（溶液粘度/溶剂粘度之比），表中数据可看出配方水含量变化对比粘度的影响。较低的比粘度有利于产品形成较小直径的喷雾。此外，分散剂添加有助于降低表面张力和增加润湿作用。

表 4-4-11　　一些适用于低VOC头发定型制品的树脂

INCI名③	商品名	生产厂
丙烯酸/丙烯酸乙酯/*N*－叔丁基丙烯酰胺	Wtrahold－8	BASF
丙烯酸酯共聚物	Amerhold DR－25	Amerchol
丙烯酸酯/羟基丙烯酸酯共聚物	Acudyne 255	Rohm & Haas
AMP/丙烯酸酯共聚物	Diahold	Sandoz
二甘醇/CHDM①/间苯二酸/SIP②共聚物	Eastman AQ Polymer	Eastman Shemical
丙烯酰基乙基甜菜碱/甲基丙烯酸酯共聚物	Diaformer	Sandoz
辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/叔丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯共聚物	Amphomer 4910, LV－71 Lovaaryl－47	National Starch
乙酸乙烯酯/巴豆酸盐/新癸酸乙烯酯共聚物	Resyn 28－2930	National Starch
乙酸乙烯酯/马来酸单丁酯/丙烯酸异冰片基酯共聚物(VA/MBM/IBA)	Advantage CP	ISP
乙烯基己内酰胺/乙烯吡咯烷酮/二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯共聚物	H_2OLD EP－1 Copolymer VC－713	ISP
丙烯酸特丁酯/丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸共聚物	Luvimer 100P	BASF
聚(甲基乙烯基醚/顺式丁烯二酸单烷基酯)(PVM/MA酯类)	Gantrez ES Gantrez SP	ISP

注：① CH DM：1，4－环己烷二甲醇
② SIP：二甲基钠代磺基间苯二酸酯
③ INCI：为《化妆品原料词典》(美国)名称

表 4-4-12　一些低VOC喷发胶树脂溶液的比粘度

聚合物(CTEA名)	VOC含量w/%			
	95	80	65	50
VA/马来酸T酯/丙烯酸异冰片酯	1.43	1.87	1.91	1.37
VA/巴豆酸盐/新癸酸乙酯	1.69	2.57	3.00	2.99
甲基乙烯基醚/顺式丁烯二酸单乙酯	1.97	2.79	3.18	3.19
甲基乙烯基醚/顺式丁烯二酸单丁酯	2.19	2.78	2.94	2.67
PVP/VA(E-735)	2.46	2.87	2.84	2.96
辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/叔丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯	3.56	4.91	5.73	5.93
辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/叔丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯(低粘度)	2.98	3.97	4.82	4.58

注：所有溶液聚合物含量为$w=5\%$，用AMP中和，用Carme-Fiske粘度计测定粘度。比粘度=溶液粘度/溶剂粘度

VA/MBM/IBA和PVM/MA酯类适用于$w=80\%$VOC喷发胶。一般说来，低相对分子质量的树脂的功能较适用。较低相对分子质量的PVM/MA乙酯和VA/MBM/IBA产生较细的喷雾，用于$w=80\%$VOC喷发胶时，干燥时间比较高相对分子质量的PVM/MA丁酯短。

在醇含量低或无醇的体系中，乙烯基己内酰胺/PVP/二甲基氨基乙基甲基丙烯酸共聚物(Copolymer VC-713,ISP)卷曲保持作用优于其它聚合物。单独使用时，产生较软的定型作用，但与PVP或PVP/VA结合具有较刚挺定型作用。

提高喷发胶的含固量可减小卷曲下垂。丙烯酸酯共聚物(Amerhold DR-25, Amerchol)[10,14]是一种高相对分子质量水分散的聚合物，专为$w=55\%$VOC气雾剂型喷发胶和手按泵喷发胶设计的聚合物，其相对分子质量范围为10000～50000，含量$w=6\%$的水溶液粘度只有10mPa·s。该浓度的喷发胶已具有较好的卷曲保持作用，并且可耐较高的湿度。此外，干燥时间、发粘性都符合消费者的要求，也易于清洗，不会积聚。

另一种水分散型聚合物是二甘醇/CHDM/间苯二酸/SIP共聚物(Eastman AQ, Eastman Chemical)，它适用于$w=55\%$手按泵和气雾剂型的喷发胶。

辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/叔丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯(Lovacryl-47, National Starch)[8]含固量为$w=10\%$水/醇(45/55)溶液的粘度仅是9mPa·s，而在相同条件下，其它市售丙烯酸类树脂溶液的粘度为23～39mPa·s。这样低的粘度可确保较细的喷雾，更好地分散于头发纤维，使液滴进入头发纤维的间隙，形成连结，赋予良好的定型作用。

丙烯酸酯/羟基丙烯酸共聚物(Acudyne 255, Rohm & Haas)是另一种适用于$w=55\%$VOC喷发胶的聚合物，市售产品为低粘度的乳液，中和后溶解于水。

丙烯酸特丁酯/丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸共聚物(Luvimer 100P, BASF)是一种适用于$w=80\%$VOC喷发胶的聚合物，全部中和后，可溶解于水；含固量$w=8\%$水/醇溶液(20/80)粘度约为13mPa·s，在低VOC时，仍可形成较细的喷雾，保持卷曲作用好，能耐较高的温度，并与LPG和DME的相容性较好。

此外，其它一些添加剂也可改善喷发胶的性能。增塑剂可降低树脂的粘着性和改善

产品喷雾性能。六甲基二硅氧烷、双苯基六甲基硅氧烷可降低表面张力，使喷雾粒径减小。

二甲氧基甲烷(Methylal, Lambiotte)是一种不可燃的、可生物降解的溶剂，它可代替乙醇溶剂的功能，降低VOC水平，但其蒸发速度快，稍有气味。

挥发性二甲基硅氧烷(包括环状二甲基硅氧烷)，现已从美国清洁空气法规中VOC清单中除去，添加于喷发胶可增加光泽和保护作用。挥发性二甲基硅氧烷不会导致对流层臭氧的形成，它在大气层中的寿命短，因此，它不会损害同温层的臭氧。

第五节　喷发胶的配方实例

配方4-4-1　　**中等定型作用的喷发胶配方**(质量分数/%)

	1	2	3	4	5	6
辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/叔丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯	—	—	—	—	—	1.7
PVM/MA 乙醇(50%)	—	—	—	—	7.0	—
PVM/MA 丁酯(50%)	·	6.0	3.5	—	—	
PVP/VA (30/70,50%	—		2.5	8.0	—	—
乙酸乙烯酯/巴豆酸共聚物	4.5	—	—	—	—	—
椰油酰胺丙基乙酰胺基二甲基氯化铵(Quaterium-43)	—	—	—	—	0.1	—
2-氨基-2-甲基-丙醇-1	0.4	—	—	—	0.1	0.3
三乙醇胺	—	0.25	0.15	—	—	—
苯基二甲基硅氧烷	—	—	0.3	0.2	—	0.25
泛醇	0.1	0.25	—	—	—	—
二甲基硅氧硅/聚醚	0.1	—	—	—	0.4	—
油醇醚-20	—	0.4	—	—	—	0.3
丝蛋白水解产物	—	—	0.15	—	—	—
香精	0.2		-	0.15	0.2	0.15
去离子水	—	2.0	6.0	7.0	5.0	—
乙醇(95%)	加至100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

配方4-4-2　　**强定型作用的喷发胶配方**(质量分数/%)

	1	2	3	4	5	6
辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/叔丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯	—	—	—	—	—	3.2
PVM/MA 乙酯(50%)	—	—	—	9.0	—	—
PVM/MA 丁酯(50%)	10.0	—	—	—	—	—
乙酸乙烯酯/巴豆酸共聚物	—	—	—	—	6.0	—
PVP/VP(30/70,50%)		—	6.0	-	—	—
乙烯己内酰胺/PVP/二甲基	—	6.0	—	—	—	—

续表

	1	2	3	4	5	6
氨基乙基甲基丙烯酸酯(37%)						
月桂吡咯烷酮	—	0.1	0.3	—	—	—
苯基二甲基硅氧烷	—	—	—	—	—	—
己二酸二异丙酯	0.3	—	—	—	—	—
二甲基硅氧烷/聚醚	—	—	—	0.4	0.1	0.2
泛醇		—	—	—	0.1	—
羊毛脂基酰胺丙基乙基二甲基硫酸乙酯铵盐(Qaaterium－33)	—	—	—	0.1	—	—
2－氨基－2－甲基－丙醇－1	0.4	—	—	0.12	0.45	0.5
香精	0.2	—	0.25	0.2	0.2	—
去离子水		6.0	—	5.0	—	—
乙醇(95%)	加至100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

配方4－4－3　　喷发胶配方[16](质量分数/%)

PVP/VA64	7.00	泛醇	0.10
季铵化聚(乙烯吡咯烷酮/二甲基氨基乙基甲酸丙烯酸酯)(Lecviquat PQ－11,BASF)	0.50	异硬脂基乳酰乳酸酯钠盐	0.50
		香精	0.10
		乙醇	75.00
二甲基硅氧烷/聚醚	0.50	去离子水	加至100.00

配方4－4－4　　含丙烯酸/丙烯酸乙酯/N－叔丁基丙烯酰胺(Ultrahold 8,BASF)的喷发胶[4](质量分数/%)

	正常型喷发胶	强力喷雾发胶	高效喷发胶
Ultrahold 8	6.00	5.00	10.0
氨基甲基丙醇(AMP)	0.27	0.38	0.5
柠檬酸三乙酯	—	1.00	—
无水乙醇	23.63	43.52	34.4
正戊醇	30.00	—	—
香精	0.10	0.10	0.1
正丁烷	-	50.00	55.0
二甲醚	40.00	—	—

配方4-4-5　　含乙酸乙烯酯/马来酸单丁酯/丙烯酸异冰片基酯 (Advantage CP, ISP)[6](质量分数/%)

	DEM 推进剂	LPG 推进剂	80% VOC	手按泵 特硬型	手按泵 VOC8%
Advantage CP	5.00	4.00	4.00	20.00	12.00
AMP	0.07	0.06	0.11	0.29	0.26
烯基磺基琥珀酸酯钠盐 (Rewocoros B-3010)	--	—	0.10	—	—
乙醇(95%)	44.93	60.94	38.00	79.61	74.00
去离子水	—	--	17.79	—	13.74
香精		适		量	
二甲基硅氧烷		—	—	0.10	—
丙烷/丁烷	—	35.00		—	—
二甲醚	50.00	—	40.00	—	--

配方4-4-6　　含乙烯基己内酰胺/PVP/二甲基氨基乙基甲基丙烯酯 (H_2O LD EP-1, ISP)的喷发胶[6](质量分数/%)

	DEM 推进剂	LPG 推进剂	80% VOC
H_2OLD EP-1	2.50	2.00	2.50
烯基磺基琥珀酸酯钠盐	--	-	0.10
乙醇(95%)	57.50	38.00	45.00
去离子水	—	—	17.40
香精	适	量	
DME	40.00	—	20.00
丙烷/丁烷		60.00	15.00

配方4-4-7　　含聚甲基乙烯基醚/顺式丁烯二酸半丁酯 (Gantrez A-425, ISP)弹性增加喷发胶(质量分数/%)

	般型	硬型	特硬型
无水乙醇	61.39	57.31	53.22
Grantrez A-425	8.00	12.00	16.00
AMP	0.16	0.24	0.33
己二酸二异丙酯(Ceraphyl 230)	0.10	0.10	0.10
二甲基硅氧烷(DC-193)	0.10	0.10	0.10
泛醇	0.05	0.05	0.05
香精	0.20	0.20	0.20
丙烷/丁烷	30.00	30.00	30.00

配方4-4-8　　含聚甲基乙烯基醚/顺式丁烯二酸单烷基酯(Gantrez SP.ES)的喷发胶(质量分数/%)

	手按泵 80%VOC 特硬型	手按泵 特硬型	80%VOC 硬型	80%VOC 硬型	气雾剂 硬型
Gantrez ES-425(丁酯)	—	11.00	8.00	—	5.00
Gantrez ES-225(乙酯)	16.00	—	—	8.00	—
AMP	0.35	0.35	0.15	0.18	0.10
乙醇(95%)	72.0	88.45	40.35	39.82	—
无水乙醇	—	—	—	—	67.23
去离子水	11.65	—	16.50	17.00	7.47
增塑料	—	0.1	适	量	0.10
香精	适量	0.1	适	量	0.10
二甲醚	—	—	21.00	21.00	—
异丁烷/丙烷(90/10)	—	—	14.00	14.00	20.00

配方4-4-9　　含二甘醇/CHDM/间苯二酸/SIP共聚物(Eastman AQ Polymer)低VOC喷发胶[8](质量分数%)

	1%VOC 手按泵型	2%VOC 手按泵型	55%VOC 气雾剂型
二甘醇/CHDM/间苯二酸/SIP	5.00	3.20	6.00
PVP/VA(50%)	4.00	—	4.00
丙烯酸酯/羟基丙烯酸酯(41%) (Acudyne 225,Rohm & Haas)	—	7.50	—
去离子水	90.40	88.78	35.00
乙醇(95%)	—	—	20.00
咪唑烷基脲	0.30	适量	适量
对羟基苯甲酸甲酯	0.30	适量	适量
柠檬酸三乙酯	—	0.10	—
AMP	—	0.42	—
二甲醚	—	—	35.00

配方4-4-10　含辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯(Lovaryl－47)高含固量喷发胶(质量分数/%)

	55%VOC	改进型
Lovaryl－47	10.00	10.00
AMP	1.79	1.79
去离子水	33.21	8.21
乙醇(95%)	22.00	50.00
DME	33.00	18.00
正丁烷	—	12.00
香精、防腐剂	适	量

配方4-4-11　含丙烯酸特丁酯/丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸(Luvimer 100P, BASF)的喷发胶(质量分数/%)

	硬型	特硬型	硬型	强定型	强定型
Luvimer 100P	3.00	5.00	3.00	1.00	2.40
AMP	0.69	1.16	0.69	0.23	0.62
PVP/VA64	—	—	—	8.00	—
Ultrahold 8	—		—	—	0.60
乙醇(95%)	36.31	33.84	46.31	22.77	56.38
去离子水	—	—	—	5.50	
二甲醚	60.00	60.00	—	62.50	40.00
异丁烷/丙烷	—		50.00	—	—
香精、防腐剂		适		量	

第六节　定 型 摩 丝[17]

摩丝(Mousse)名字来源于拉丁文"mulsa"，意思是一种呈光滑泡沫结构的蜜糖和水的混合物。气溶胶泡沫在化妆品工业和食品工业不是什么新玩儿，例如，很多年以前就有剃须泡沫和膨化食品。50年代，剃须膏在欧洲和美洲一上市，立即广泛地受到消费者的欢迎。尽管早期产品主要是水和皂类，具有奶油状的泡沫，但很快出现了一些优质蓬松和大泡沫制品，并开始应用于防晒、护足等制品。80年代开始，摩丝型制品已经开始流行。限制CFC使用法规对摩丝的发展有一些影响，但随着CFC替代技术的进步，摩丝产品仍保持着不断发展的趋势。

摩丝产品是一种很方便使用的剂型，一些粘度不大的液态制品呈泡沫状从容器喷

出，使用者可按要求施于任何物体的表面上，容易控制剂量，又不易流失，不会引起容器内产品的沾污。摩丝这种剂型在护发产品中的应用最广泛。

一、摩丝的工作原理

头发定型或调理摩丝的组分可分为三种主要的成分：水和表面活性剂基质(含醇或不含醇)、聚合物(用作调理剂和成膜剂)和推进剂。

三种主要成分之间存在着很合适的平衡关系，三者之间的比例的任何改变都会导致产品性质的改变，轻则泡沫外观和持久性改变；重则分层、不形成泡沫。一般情况下，在静置以后，推进剂分层、浮在上面，按照产品的要求在使用前，必须摇动一下气雾剂的容器，使推进剂均匀地分散于水、表面活性剂和聚合物组成的基质中，尽管形成的是不稳定的体系，但液化的推进剂的液滴应暂时较均匀地呈较小的颗粒分散于整个基质(水相)中。当内容物从阀门压出时，气化的推进剂膨胀，产生泡沫。表面活性剂或表面活性剂的混合物的作用是使泡沫具有一定的稳定性，并调节合适的表面张力使推进剂较易暂时均匀分散于基质；在摩丝涂于头发后，很容易均匀地分散覆盖在头发的表面。图4－4－3说明摩丝泡沫产生的过程。

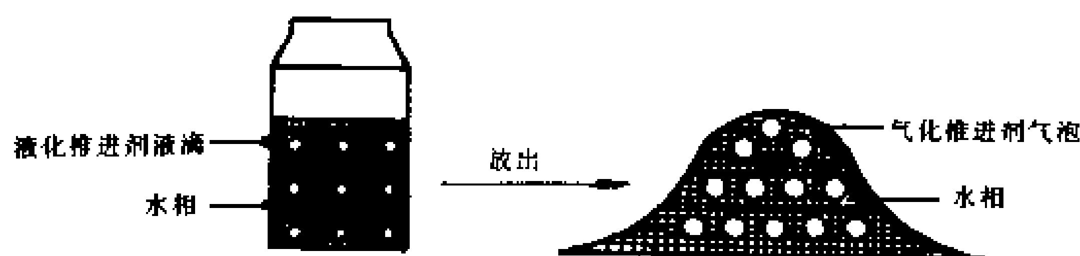


图 4－4－3　摩丝泡沫产生的过程

二、理想的定型摩丝应具备的特性

① 具有较致密、丰满和柔软泡沫。

② 泡沫具有一定的初始稳定性，同时，泡沫在施于皮肤和头发后，经摩擦或在体温的作用下，泡沫应较容易坍塌消失，使产品在皮肤或头发表面发挥其功效。摩丝的泡沫不应像剃须泡沫那样稳定持久，一般称为快速破灭的泡沫(quick－breaking foam)。

③ 基质表面张力较低，只要轻轻涂抹，就能均匀地涂布于头发表面。

④ 形成薄膜应较有韧性，不会因头发移动而破碎。

⑤ 形成薄膜对头发有一定亲合作用，不会因梳理或刷产生脱落碎片。

⑥ 在头发上不会引起积聚，容易用香波清洗除去。

⑦ 形成膜没有发粘感，根据产品的要求不同，有的要求在高湿度条件下仍能保持较好的卷曲保持作用，但也有的强调保湿和调理作用。

⑧ 赋予头发天然光泽。

过去，消费者较着重于头发的修饰和头型的定型作用，现今，已逐渐过渡到定型和调理并重，有些消费者更着重于头发的护理，市售的发类摩丝产品日益多样化，例如保湿摩丝、防晒摩丝和一些含活性物的摩丝不断出现。

三、摩丝的配方组成

表4－4－13列出了典型的摩丝的配方组成。

表 4-4-13　　典型的摩丝配方组成

结构组分	主要功能	代表性原料	含量范围w/%
聚合物	成膜剂使头发定型，抗静电作用，调理作用	见表4－4－14	1.00～5.00
乳化剂	降低表面张力产生合适泡沫，加溶作用(香精)，分散作用(推进剂)	月桂醇醚－23、月桂醇醚－7、PEG－40蓖麻油、聚氧乙烯壬基酚醚	0.5～3.00
调理剂	调理作用抗静电作用	季铵盐、羟乙基十六烷基二甲基磷酸铵、二甲基硅氧烷、水解胶原	0.50～3.00
腐蚀抑制剂	抑制对金属容器的腐蚀	见表4－4－6	0.00～1.00
香精	赋香	随潮流变化	0.10～0.50
去离子水	溶剂		加至100.00
乙醇	溶剂	乙醇(95%)	0.00～20.00
推进剂	推进作用	LPG、DME、1,1－二氟乙烷	10.00～15.00
酸度调节剂	调节酸度	AMP、TEA、柠檬酸	适量
其他添加剂	营养作用	维生素E乙酸酯、泛醇、双泛酰巯乙胺	适量

1. 聚合物

定型摩丝所用的聚合物与喷发胶略有差别，喷发胶所用聚合物较着重于定型作用，相对分子质量不很高，粘度较低，易形成较细的喷雾；定型摩丝所用的聚合物要求有一定粘度，最好兼有调理作用，对泡沫有一定稳定作用，赋予头发自然光泽和外观，减少静电引起的飘拂。

聚合物是摩丝最有效和重要的功能组分，其主要作用是调理和成膜作用，含有叔氨基的聚合物在水溶液中，它的氨基上的氮原子在pH4～5时，倾向于变成带正电荷，摩丝的pH值恰巧在这个范围内。含叔氨基的聚合物较适用于摩丝制品。

这类聚合物形成树脂状光滑的覆盖层，摩丝是较易分散在湿发上。标准摩丝制品聚合物含量质量分数为0.5%～2.0%，有时增至5.0%。

季铵化聚合物也较常使用，调理性、直接性和抗静电作用较好，但配方不当时容易引起积聚，不易被香波清洗除去。表4－4－14列出发类摩丝制品常用的聚合，其中有一部分与喷发胶常用的聚合物相同。

表 4-4-14 发类摩丝常用的聚合物

INCI名	商品名	生产厂
二烷基二甲基氯化铵/羟乙基纤维素共聚物 (Polyquaterium 4)	Celquat H100, L200	National Starch
硬脂基二甲基泛醇铵盐	Panthequat	Tri-K
乙烯吡咯烷酮/二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯硫酸二乙酯季铵盐共聚物 (Polyquaterium-11)	Gafqual 734,755 755N	ISP
辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/叔丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯	Amphomer 4910 LV-T1	National Starch
二烷基二甲基氯化铵/丙烯酸钠/丙烯酰胺共聚物(Polyquaterium 39)	Merquat Dlus 3330	Calgon
聚季铵-2(Polyquaterium-2)	Merquat 295	Calgon
	Mirapol A-15	Rhône-Poulenc
乙酸乙烯酯/巴豆酸共聚物	Resyn 28-1310	National Starch
乙酸乙烯酯/巴豆酸/新癸酸乙烯酯	Resyn 28-2930	National Starch
PVP/VA	Luviskol VA64	BASF
	PVP/VA S-630	ISP
PVP/甲基丙烯酸酯/甲基丙烯酸	Luviflex VBM35	BASF
瓜尔豆胶羟丙基三甲基氯化铵	Jaguar C135 C16S, C17	Rhône-Poulenc

2. 乳化剂

乳化剂的作用是降低表面张力，使之形成合适大小和结构的泡沫。在配制摩丝时乳化剂的选择很重要。应记住，摩丝的泡沫和剃须泡沫性质不同，剃须泡沫要求整个剃须过程泡沫稳定，而发类摩丝只起着转移和给一定剂量的作用，当它一涂在头发上，泡沫在梳或刷时，或在头的体温作用下，立刻破灭，则液体均匀分布于头发表面。摩丝产品只要有较好的初始泡沫稳定性，同时也要求与头发接触后，较易破灭分散。并且要泡沫较柔软，易于在梳理时分散，而不像含皂基的泡沫那样脆硬。摩丝一般是不需添加发泡剂的。

乳化剂的另一作用是分散作用，在使用摩丝前，需摇动一下容器，使推进剂在水相中呈小的液滴均匀地分散，形成暂时的均匀体系，这样可生成均匀、致密、美观的泡沫。在容器内摇动时不会产生泡沫，在透明的玻璃加压试验管中，可以看到摇匀后，形成略带混浊的、均匀的液体。

现今，最常用的乳化剂是较高HLB值的非离子型表面活性剂，可根据表面活性剂在水中和推进剂相中的溶解度进行选择。较常用的包括：月桂醇醚-23(Brij, ICI Americas)、十六-十八醇醚-25(Cremophor A25, BASF)、PEG-40蓖麻油(Cremophor RH 40, BASF)、聚氧乙烯壬基酚醚(Cremophor NP14 BASF)、乙氧基化的天然植物油等。这类表面活性剂对香精也有加溶作用。其用量范围质量分数为0.5%～1.0%，用量必须适当，不足或过量时，对泡沫性能影响均很大。

3. 推进剂

为了使摩丝放出时生成较干和较坚挺的泡沫，要求推进剂挥发膨胀较快。由于摩丝的工艺配方较复杂，很多因素都影响到泡沫的结构和稳定性。过多或不足的推进剂、与表面活性剂或成膜配伍不当时均会波及泡沫的特性，从而，降低了产品的功能。其他组分对pH值和粘度的影响也能影响泡沫性能、稠度和散逸作用。

为了获得具有较好性能的泡沫，摩丝要求使用挥发性较高的推进剂，这类推进剂含有较多挥发性高的异丁烷，如国外市售A_{46}型推进剂(组成(以质量分数/%)：丙烷15.1%，异丁烷82.0%，正丁烷2.9%)。这类推进剂喷发胶也可使用，可形成细小的气雾状的液滴，而在摩丝中形成能即时发泡的液体气溶胶。

A_{46}这类LPG已取代CFC多年，它可用于含水和无水泡沫制品，符合当今环保法规的要求。DME也可应用于摩丝作为推进剂，它水溶性较好，也符合环保法规。1,1－二氟乙烷(HFC－152a)可与LPG复配，用于摩丝制品，可获得满意的结果，但价格稍高。

4. 其他添加剂

摩丝比喷发胶强调对头发的护理作用，常常添加一些功能制剂。保湿摩丝添加保湿剂(如吡咯烷酮羧酸钠)，防晒摩丝添加防晒剂，营养摩丝添加一些活性物(如维生素E乙酸酯、泛醇、双泛酰硫乙胺、角蛋白氨基酸、水解胶原、各种植物提取物等)。添加这些制剂时，用量虽少，但对摩丝的功能和稳定性都有一定的影响，使用时必须进行配伍性和稳定性的试验。

四、国外流行的定型摩丝配方简介

Mufti[17]报道了国外几种流行名牌定型摩丝的配方组成(表4－4－15)，从这些配方中可看出当前定型摩丝配方的发展趋势。

表 4-4-15　　国外几种流行的定型摩丝配方组成

Pante'ne Pro V Extra Hold Styling Mousse (Procter & Gamble) 强定型摩丝(无醇)	
二烷基二甲基氯化铵/羟乙基纤维素	月桂基酰胺氧化物
(Polyquaterium－4)	泛醇
丙二醇	双泛酰硫乙胺
泛醇基乙基醚	角蛋白氨基酸
水杨酸辛酯	去离子水
碳氢化合物推进剂	
Rave Volumizing Styling Mousse (Chese brough Ponds) 卷曲定型摩丝(无醇)	
PVP/VA共聚物	水解胶原
聚氧乙烯－9壬基酚醚	硬脂醇醚－20
二烷基二甲基氯化铵/羟乙基纤维素	去离子水
碳氢化合物推进剂	
Finess Meisturizing Styling Mousse (Helene Curtis) 保湿定型摩丝(无醇)	

续表

甘油	咯吡烷酮羧酸钠
二烷基二甲基氯化铵/羟乙基纤维素	甲基椰油脂基牛磺酸钠
PVP/二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯共聚物	月桂醇醚-23
二甲基硅氧烷/聚醚	椰油酰胺DEA
去离子水	碳氢化合物推进剂
Studio Line Styling Mousse (L'Oreal)	
定型摩丝(无醇)	
乙烯己内酰胺/PVP/	PEG-40氢化蓖麻油
二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯共聚物	羟乙基十六烷基二甲基磷酸铵
二烷基二甲基氯化铵/羟乙基纤维素	
PVP/季铵化乙烯基咪唑啉	聚氧乙烯-10壬基酚醚
(Polyquaterium-16)	碳氢化合物推进剂
去离子水	

五、定型摩丝配方实例

配方4-4-12 **定型摩丝配方**(质量分数/%)

	1	2	3
乙烯吡咯烷酮/甲基丙烯酰胺	5.00	5.00	3.0
丙基三甲基氯化铵(Gatquat HS-100)			
PVP/VA S-630	5.00	—	1.5
乙烯基己内酰胺/PVP/二甲基氨基乙基甲基	—	5.5	-
丙烯酸酯(Copolymer VC-713)			
PVP/硅氧烷胶液(PVP/Si-10,ISP)	—	—	2.0
油醇醚-20	0.05	—	—
壬基酚聚氧乙烯醚-10	—	0.5	0.5
香精、防腐剂		适量	
去离子水	74.95	77.0	83.0
乙醇	5.00	—	—
LPG	10.00	12.0	10.0

配方4-4-13 **定型摩丝**(质量分数/%)

	1	2
PVP/二甲基氨基乙基甲基丙烯酸硫酸乙酯铵盐	7.5	5.0
(Gafquat 755N)		
PVP/VA S-630	—	4.0
油醇醚-20	0.5	0.5
乙醇	15.0	—
香精、防腐剂	适量	适量
去离子水	62.0	75.5
LPG(A-46)	15.0	15.0

配方4－4－14　　**定型－调理摩丝**(质量分数/%)

	1	2
乙酸乙烯酯/巴豆酸/新癸酸乙烯酯(Resyn 28－2913)	3.00	3.50
AMP	0.33	0.38
水解动物蛋白(Crotein SPO)	0.10	0.05
二甲基硅氧烷(DC－193)	0.10	0.10
吐温－20	0.20	0.20
椰油酰胺DEA	0.20	0.20
甘油	0.10	
壬基酚聚氧乙烯醚－9(Triton X－100)	0.50	0.30
无水乙醇	20.00	
去离子水	65.47	85.27
香精、防腐剂	适量	适量
推进剂(A_{18})	10.00	10.00

配方4－4－15　　**无醇定型摩丝**(质量分数/%)

组分A	辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/叔丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯(Amphomer 4910)	2.50
	AMP	0.40
	氨基二甲基硅氧烷、壬基酚聚氧乙烯醚－10、牛油脂基三甲基氯化铵	0.40
	壬基酚聚氧乙烯醚－9	0.30
	椰油酰胺甲基甜菜碱	0.10
	防腐剂(Dowicil 200)	0.10
	去离子水	48.90
	香精	适量
组分B	羟乙基纤维素(Natroso 250 HHR)	0.30
	去离子水	37.00
组分C	异丁烷/丙烷	10.00

配方4－4－16　　**定型－调理摩丝**(质量分数/%)

	1	2	3
丙烯酸特丁酯/丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸(Luvimer 100P)	3.00	—	—
乙烯吡咯烷酮/二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯硫酸乙酯铵盐(Luviquat PQ－11)	—	10.00	—
PVP/VA(Luviskol 64)		3.00	1.00
乙烯吡咯烷酮/季铵化乙烯基咪唑啉(Luviquat FC370)	2.50	—	
乙烯吡咯烷酮/季铵化乙烯基咪唑啉(Luviquat FC550)	—		5.00
羟乙基十六烷基二甲基磷酸铵(Luviquat Mono CP)	0.50	0.50	
香精/PEG－40蓖麻油(1:3)	适量	0.40	0.1
十六－十八醇醚－25(Cremophor A25)	0.20	—	0.1
壬基酚聚氧乙烯醚－14(Cremophor NP14)	—	—	0.05
乙醇(95%)		15.00	
AMP	0.69	—	—
防腐剂	适量		
去离子水	83.11	61.10	83.75
异丁烷/丙烷	10.00	10.00	10.00

第七节　发用凝胶

传统发用凝胶(Hair gels)主要的使用对象是男士。利用硬脂酸金属皂或硅胶作胶凝剂，使油类和脂类形成透明的无水凝胶。这类凝胶的性能与发乳(Hair Cream)相似，能赋予头发较高的光亮度，但定型能力较低。这类无水油性凝胶主要基质为白矿油。白矿油为无色、无味液体，有良好的抗氧化稳定性，价格也较便宜，但由于其油性较强，容易沾上灰尘，定型作用较差，所

以，近年来已较不流行了。

近年来，开始流行的另一类发用凝胶是以聚合物为胶凝剂的水或水/醇凝胶。这类凝胶无醇或含醇量较低，符合低VOC环保要求，配方合适可接近定型发胶和摩丝的功能，可用于干发或湿发，使用方便，容器的成本较低。它的主要缺点是干燥较慢，但使用热吹风可加快干燥。现今市售的发用凝胶主要是这类凝胶，俗称发用啫喱或啫喱水(Setting lotion)。

一、理想的发用凝胶应具备的特性

① 在较宽的温度范围内保持透明。

② 具有良好的稳定性，静置或存放时，不会出现凝块，粘度稳定。

③ 如果是膏状凝胶，从软管挤出时应保持圆柱型，有一定的牢固度，不会坍塌，且有较好的流变性，从软管挤出时或从瓶内取出时，不会拉丝，也不会很脆。如果是液状凝胶时也应如此，具有一定的粘度，便于控制剂量和使用。

④ 基质表面张力较低，不太发粘，易于均匀地分散涂布于干发或湿发的表面。

⑤ 形成薄膜应较有韧性，对头发有一定的亲合作用，不会因梳理或刷产生脱落碎片，也不会引起积聚，容易用香波清洗除去。

⑥ 形成薄膜没有发粘感，能赋予头发天然光泽，有较好的卷曲保持能力。

二、发用凝胶的配方组成

目前，市售的发用凝胶主要是以聚合物为胶凝剂的水或水/醇凝胶，它的主要配方组成如表4－4－16所示。

表 4－4－16　以聚合物为胶凝剂的水或水/醇凝胶配方组成

结构组分	主要功能	代表性原料	含量范围w/%
胶凝剂	形成凝胶基质，定型作用	见表4－4－17	0.5～2.0
聚合物	定型作用、调理作用	参看表4－4－14	1.0～5.0
加溶剂	加溶作用、防止变混浊	壬基酚聚氧乙烯醚－9 十六－十八醇醚－25、吐温－20 PEG－40蓖麻油	0.2～1.0
调理剂	调理作用，抗静电作用	季铵盐、二甲基硅氧烷、水解胶原	0.5～3.0
螯合剂	澄清作用，稳定作用	EDTA－Na_4、柠檬酸	0.1～0.2
紫外线吸收剂	光保护作用 防止产品变色	二苯(甲)酮－4 EPG－25对氨基苯甲酸酯	0.1～0.2
酸度调节剂	调节酸度	AMP、TEA、NaOH、柠檬酸	适量
香精	赋香	随潮流变化	0.1～0.3
去离子水	溶剂		加至100.0
醇类	溶剂	乙醇(75%)异丙醇	5.0～15.0
其他添加剂	赋予特定功能	泛醇、植物提取液 维生素	适量

发用凝胶使用的胶凝剂最重要的是羧乙烯类的聚合物，其主要的功能是形成透明凝胶基质，同时也具有一定的定型固发作用。很多水溶性聚合物都可用作主要成膜剂(表4－

4-17)。对它的基本要求是在水中要有较好的溶解度，溶液呈透明状，较少的用量就能形成凝胶状基质，与配方中选用的其它聚合物和制剂配伍，且使制得的凝胶具有较好的稳定性。这类产品一般不使用正电荷密度高的阳离子聚合物，而选用正电荷密度较低的阳离子聚合物，适当增加产品的调理性。

Carbomer 940树脂可制得美观的透明凝胶，当全部或部分被中和时，可与很多其它类型的树脂配伍。在制造过程中，必须注意到，在添加其它制剂前，先用水稀释，然后将中和剂的2/3的量添加后，再加入其它制剂。由于Carbomer 940在UV辐射下会发生降解，从而使粘度下降，透明度变差，所以，常添加小量UV吸收剂(如二苯(甲)酮-4)，防止发生降解和变色等。Carbomer 940对过渡金属离子较敏感，这些离子会引起催化降解，一般添加小量螯合剂可克服这个问题[18]。

表 4-4-17 发用凝发常用的聚合物

INCI名	商品名	生产厂
二烷基二甲基氯化铵/羟乙基纤维素共聚物(Polyquaterium-4)	Celguat H100	National Starch
羟乙基纤维素(HEC)	Natrosol 250H	Hercules, Inc.
	Cellosize	Union Carbide
聚丙烯酸聚合物(Carbomer)	Carbopol 940, 980	BF Goodrich
PVP	PVP-K系列	ISP
	Luviskol-K系列	BASF
PVP/VA	PVP/VA S-630	ISP
	Luviskol VA 64	BASF
乙烯基己内酰胺/PVP/二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯	H_2OLD EP 1	ISP
	Copolymer VC-713	
甲基乙烯基醚/顺式丁烯二酸 1,9 癸二烯交联聚合物	Stabileze 06	ISP
PVP/二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯	Copolymer 845	ISP
	937.958	
PVP/二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯硫酸乙酯铵盐	Gafquat 734.755N	ISP
	Luviquat PQ-11	BASF
PVP/甲基丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵	Gafquat HS-100	ISP
辛基丙烯酰胺/丙烯酸盐/叔丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯	Amphomer 4910,LV-71	National Starch
	Resyn 3228	

在凝胶制备过程中，强烈的搅拌会带进气泡，甚至在Carbomer未被中和以前，溶液已有一定的粘度和稍高的屈服点。因为Carbomer树脂溶液的粘度与pH值有很大的关系，所以，在添加Carbomer树脂以前，先添加UV吸收剂和螯合剂，再添加树脂，充分搅拌、溶胀后，将混合物静置排气或真空脱气，再中和增稠。液态的树脂(丙烯酸盐/硬脂醇醚-20内烯酸酯共聚物)和预先中和好的树脂更适用于制备透明凝胶。

中和剂的选择对Carbomer树脂制备凝胶的性能也有很大的影响。用氢氧化铵中和的凝胶很硬，胺类中和的凝胶较软，最广泛应用的中和剂是三乙醇胺。

羟乙基纤维素也是一种常用的胶凝剂。表4－4－17所列的聚合物有些是可以单独用作胶凝剂、有些用作定型成膜剂或调理剂与其它聚合物复配使用。有关它的性质和配伍性可参看第一篇第四章相应部分的内容。

二、发用凝胶的配方实例

配方4－4－17　　**油基发用凝胶**[19](质量分数/%)

	1	2	3	4
白矿油	60	加至100	15	50
C_8/C_{12}酸三甘油酯	33.4	—	—	
发烟硅胶	6	—		
硬脂酸铝	—	5		
微晶蜡	—	4	—	—
油醇醚－5		—	10	5
DEA油醇醚－3磷酸酯	—	—	7	
2－辛基十二醇	—	—	—	25.2
聚丙烯酸树脂(Carbomer 940)	—		—	2
丙二醇	—	—	6	—
香精	0.5	适量		
对羟基苯甲酸丁酯	0.1	0.05	—	—
对羟基苯甲酸甲酯	—	—	0.2	—
2－溴－3－硝基－1,3－丙二醇	—	—	0.05	—
去离子水	—	—	加至100	
椰油基胺		—		5.8
乙醇(95%)	—	—	—	12

配方4－4－18　　**发用定型凝胶**[19](质量分数/%)

	1	2	3	4	5	6
聚丙烯酸树脂(Cambomer 940)	0.8	0.7	0.8	0.9	0.6	0.65
PVP/VA(60/40)	—	—	—		—	3.3
PVP/二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯硫酸乙酯铵盐(20%)	—	1.5	—		5.5	1.5
PVP(k30)	1.8	—		3.5	—	—
乙烯基己内酰胺/PVP/二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯(37%)	—	—	6	—		
二苯(甲)酮－4	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
EDTA	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05
苯甲基乙醇/甲基二溴戊二腈	—	0.03	0.05	—	—	0.05
对羟基苯甲酸甲酯	0.1	0.1		0.1	0.1	—
防腐剂(Quaterium－15)	0.07		—	0.07	0.07	—
三乙醇胺	0.96	0.8	0.9	1.1	0.7	0.7
香精	0.1	0.1	—	0.15	0.1	0.25
吐温　20		—	—	0.5	—	0.75
壬基酚聚氧乙烯醚－9	0.4	0.5		—	0.5	—
去离子水	加至100	100	100	100	100	100

配方4-4-19　　含海洋植物和草药定型凝胶[20](质量分数/%)

组分A	去离子水	81.60		羟甲基甘氨酸钠(50%)	0.75
	金盏花提取液	0.10	组分C	去离子水	10.00
	春黄菊提取液	0.10		PVP(PVP K-30)	2.00
	螺旋藻(Spirulina)	0.10	组分D	PVP/VA (PVP/VA E735)	4.00
	尿囊素	0.05	组分E	PEG-60杏仁油三甘油酯	0.50
组分B	聚甘油甲基丙烯酸酯、丙二醇	0.20		香精	适量
	聚丙烯酸树脂(Carbomer 940)	0.60			

配方4-4-20　　含植物提取物定型凝胶[22](质量分数/%)

组分A	聚甘油甲基丙烯酸酯	30.00	组分B	蒸馏水	36.00
	春黄菊提取液	2.00		PVP (PVP K-30)	0.50
	甘油(99%)	5.00	组分C	乙醇(95%)	20.00
	泛醇	2.00		PVM/MA 乙酯(Gantrez-225)	0.50
	紫草类提取物	2.00		香精	0.50
	鼠尾草	1.50			

配方4-4-21　　含二甲基硅氧烷发用凝胶[21](质量分数/%)

硬脂醇醚	3.00	十甲基环五硅氧烷	77.00
聚氧乙烯聚氧丙烯油醇醚	3.00	去离子水	8.00
二甲基硅氧烷(M_r 900,000)	7.00	乙醇	2.00

配方4-4-22　　定型凝胶[22](质量分数/%)

组分A	去离子水	90.00		POE-20油醇	2.00
组分B	羟丙基瓜尔豆胶(Jaguar HP60)	2.00		二甲基硅氧烷/聚醚(Silbione 70646)	1.00
组分C	甘油	3.00	组分D	防腐剂、香精	适量
	聚甲基丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵(Polycar 133)	2.00			

配方4-4-23　　发用凝胶(质量分数/%)

PVP(K 90)	2.50	二甲基硅氧烷/聚醚	0.10
甲基乙烯基醚/顺式丁烯二酸酐/1,9-癸二烯交联共聚物(Stabileze 06)	0.50	去离子水	96.0
三乙醇胺	0.50	防腐剂(Germall II)	0.30
PEG-40蓖麻油	0.10	香精	适量

配方4-4-24　　强定型作用调理发用凝胶(质量分数/%)

组分A	去离子水	50.0		PVP/VA (PVP/VA S630)	5.0
	甲基乙烯基醚/顺丁烯二酸酐/1,9-癸二烯共聚物(Stabileze 06)	1.0		油醇醚-20	0.5
	羟甲基甘氨酸钠(Suttocide A)	1.4		PVP/甲基丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵(Gafquat HS-100)	5.0
组分B	去离子水	37.1		香精	适量

配方4-4-25　　硬定型发用凝胶(质量分数/%)

烷基三甲基氯化铵/羟乙基纤维素共聚物(SC-230M)	1.75	椰油酰胺丙基甜菜碱	0.30
烷基三甲基氯化铵/羟乙基纤维素共聚物(SC-240)	0.75	二甲基硅氧烷(D.C 190)	0.30
丙二醇	0.75	防腐剂(Dowicil 200)	0.20
PVP(PVP K-90)	0.25	吐温-20	0.10
		去离子水	95.60
		香精	适量

配方4-4-26　　定型发用凝胶(质量分数/%)

辛基丙烯酰胺/丙烯酸盐/叔丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯(Amphomer 4910)	3.50	月桂酰胺DEA	0.20
AMP	0.62	吐温-20	0.15
丙二醇	0.50	防腐剂(Dowicil 200)	0.10
椰油酰胺丙基聚乙二醇二甲基氯化铵	0.40	去离子水	93.03
椰油酰胺丙基甜菜碱	0.25	羟乙基纤维素(Natrosol-250 HHX)	1.25
		香精	适量

发用定型凝胶液(Setting lotion)俗称定型啫喱水。这类产品组成与发用凝胶相似，但呈粘液状。它与喷发胶不同，可用于湿发或烫发后使用。在配方中，它主要使用水溶性聚合物，含醇量也较低，干燥时间较长，一般使用热吹风筒可加速干燥和定型，在气候干燥的地区使用也很方便。上述的一些阳离子聚合物都适用于这类产品。由于强阴离子聚合物——聚苯乙烯磺酸钠能形成导电膜，使头发静电减少，也很适用于这类产品。

配方4-4-27　　头发定型啫喱水(Setting/blow-dry lotion)(质量分数/%)

	1	2	3	4	5
乙醇(95%)	40	40	18	30	
PVP/二甲基氨基乙基甲基丙烯酸硫酸乙酯铵盐(Polyquaterium 11)(50%)	2	—	—	—	—
氢化牛油脂基二甲基苄基氯化铵(75%)	0.2		—	—	—
聚苯乙烯磺酸钠(50%)	—	—	2.2	—	—
PVP/VA共聚物(60/40)	—			1.2	2
葡糖酰胺丙基二甲基羟乙基氯化铵(Quaterium-22)(60%)		0.4	0.2	—	
乙酸乙烯酯/巴豆酸共聚物	—	1.2	—	—	—
PVP/季铵化乙烯基咪唑啉(Luviquat FC-370(95/5.40%)	—	—	—	0.5	0.25
壬基酚聚氧乙烯醚-9	0.25	—	—	—	0.3
香精	0.1	0.05	0.15	0.1	0.1
泛醇		0.2		0.1	0.2
己二酸二异丙酯	—	0.2	—	—	—
油醇醚-20	—	—	0.5	0.25	—
N-[2-[(2,6-二甲基苯基)氨基]-2-氧乙基]-N,N-二乙基苄基苯甲酸铵盐(2.5%)	—	—	0.005	—	—
2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇	—	—	0.03	0.01	—
凯松-CG (Kathon-CG)(1.5%)	—	—	0.03	0.01	
去离子水	加至100	100	100	100	100

第八节　发　　油

发油(Hair oil或Liquid brilliantines)主要的作用是恢复洗发后所失去的光泽和柔软性，并防止头发和头皮过分干燥，使发丝易于梳理。它的保养和调理的功能重于整发的功能。常常在配方中添加各种添加剂，如杀菌剂、收敛剂、清凉剂和营养成分，以防止脱发、头发断裂等。

发油是人类最早使用的整发剂，相传我国妇女，很早使用茶籽油，日本妇女使用椿油，而欧美妇女使用橄榄油和杏仁油作为发油。现今，发油已逐渐为发乳、发胶、摩丝和凝胶所取代。由于回归大自然的潮流影响，以精炼植物油为基质的发油又开始为一些消费者所接受。

发油按使用原料可分为三类：植物性、矿物性和合成酯类及二甲基硅氧烷。植物性发油易于清洗，但日久易氧化酸败。近年来，精炼植物油技术发展和添加抗氧化剂可克服氧化的问题。矿物性发油，虽不易清洗，但较稳定，成本也较低。合成酯类及二甲基硅氧烷，特别是一些带支链的脂肪醇、脂肪酸和酯类，其应用日益扩大，具有上述两者的优点，并且可按照需要进行配制，满足各种功能的要求。

优质发油应具备的性质：外观清晰透明，在一定温度范围内不会变浊，粘度较低，易于在头发上铺展，不易氧化酸败变质(变色和变味)、对头发、头皮无刺激性，且能赋予毛发光泽、柔软及弹性。

一、发油的配方组成

发油是全油性无水油类的混合物，一般呈无色或淡黄色、透明液体。它的配方组成包括：油分(主要为植物油、矿物油、酯类和二甲基硅氧烷)、抗氧化剂、油溶性着色剂、防腐剂和营养成分、香精和油溶性香精加溶剂。

植物性发油主要是一些不干性的油类：椿油(Tusbaki oil)、橄榄油、杏仁油、蓖麻油、茶籽油、棉子油等。可单独使用或复配使用。

矿物性发油是以C_{15-20}碳氢化合物为主要原料，如低粘度白矿油、脱臭煤油。由于长期使用矿物油，较易污染头发，所以，现今较少单独使用。它主要用作稀释剂，价格较便宜。

脂肪醇和合成酯类发油主要包括：油醇、肉豆蔻酸异丙酯(IPM)、棕榈酸异丙酯(IPP)和带支链的酯类。二甲基硅氧烷类包括：环状二甲基硅氧烷(如SF 1204, GE;VS 7207, Osi)、苯基三甲基硅氧烷(如SF－1550, GE; Silsoft PEDM,Osi)、环状二甲基硅氧烷/二甲基硅氧烷(如SF－1228,GE,Silsoft 148,Osi)。

头发对各种油类的吸着性，随着油脂的种类而异。以头发为100时，一些油类的吸着比为：橄榄油3.18，椿油7.46，凡士林8.76，白矿油1.06。植物油的吸着率较凡士林低，但吸着率高并不一定对毛发有益。实验证明，植物油中，椿油赋予头发弹性最佳，其次为橄榄油，矿物油最差。从成本考虑，一般用白矿油稀释。

在制备时，原料油混合后，取出小量混合油，适度加热，溶解抗氧化剂，然后再与大量混合油混合，最后加入香料或着色剂。由于头发加香量较高(w＝1%～2%)，香精加入后，

有时易产生混浊，这表明原料油的互溶性较差，或原料油含水过高或酸值过高，或香精中含有低碳醇或醛类等油溶性差的组分。添加小量油溶性乳化剂(如司盘－85)，混合均匀后，放置一段时间，然后过滤，包装。

二、发油的配方实例

配方4－4－28　　发油配方(质量分数/%)

	1	2	3	4	5	6	7	8
白矿油	75	33	—	—	60	92.5	—	80.0
肉豆蔻酸乙酯	25	—	—	—	—	—	—	—
蓖麻油	—	33	60	—	—	—	—	—
肉豆蔻酸异丙酯	—	34	40	—	20	—	—	—
油酸乙酯	—	—	—	—	—	—	—	—
油酸甲酯	—	—	—	25	—	—	—	—
橄榄油	—	—	—	75	—	—	—	18.0
液态羊毛脂	—	—	—	—	20	—	—	—
羊毛脂	—	—	—	—	—	2.5	—	—
油醇	—	—	—	—	—	5.0	—	—
椿油	—	—	—	—	—	—	98.0	—
香精			适			量	2.0	2.0
抗氧化剂			适			量		
着色剂、防腐剂			适			量		

配方4－4－29　　表面覆盖发油(含二甲基硅氧烷)(质量分数/%)

	1	2	3	4	5
环甲基硅氧烷/二甲基硅氧烷(SF－1214,GE)	65.0	—	60.0	15.0	20.0
三甲基硅氮基二甲基硅氧烷(SF1708－D,GE)	—	—	—	5.0	—
二甲基硅氧烷(SF96－350,GE)	—	—	—	40.0	—
环甲基硅氧烷(SF－1202,GE)	—	90.0	—	38.0	—
苯基三甲基硅氧烷(SF－1550,GE)	—	10.0	30.0	2.0	—
环甲基硅氧烷(SF－1204,GE)	—	—	—	—	78.0
异十六烷	33.0	—	10.0	—	—
甲氧基肉桂酸辛酯	2.0	—	—	—	—
琥珀酸二辛酯	—	—	—	—	2.0
对羟基苯甲酸丙酯		适		量	
香精、着色剂		适		量	

第九节　发　　乳

发乳(Hair Cream)是一种较老式的整发制品，以前，妇女作发型，特别在烫发后的整发，在尚未有发乳以前，使用发油和润发脂(Pomado)整发。然而，发油和润发脂虽然光泽好和粘力强，但往往因油分过多，使用时粘手，用后易污染衣领、枕头。在尘埃浓的空气下，有污染发丝的问题。

发乳是一种乳化制品，具有适度定型作用和高的光泽。当发乳涂抹于头发后，水分被吸收或蒸发，很容易发生破乳，而使残留的油相成分皮膜包围头发。虽然，发乳是一种传统产品，但至今，一些发式变化较慢和较少的国家及地区仍然流行，在我国中小城市和农村有一定的市场。

发乳可分为W/O和O/W型两种。若按剂型可分为乳液和膏霜，前后装于软质塑料瓶或软管内，后者装在玻璃瓶或塑料瓶内。O/W型有乳液状和膏霜状。从使用的方便考虑，以乳液型为多。使用时无油腻感，易于洗发，具有适度的整发效果和柔软性，而且赋予湿润感，光泽，用后有爽感。发乳的功能取决于油相成分的选择，它能影响调理性。

W/O型发乳的组成与冷霜相似，与O/W型发乳相比，具有油性感，赋予光泽，整发力较强。

发乳的配方组成与一般乳液相近，成分中油相原料有油脂、碳氢化合物(如白矿油和凡士林)、蜡类(如白蜡、蜂蜡、微晶蜡和合成乳化蜡)、高级脂肪酸、高级脂肪醇、合成酯类、油溶性表面活性剂;水相原料有多元醇、有机胺、无机碱、硼砂、增稠剂、抗氧化剂、防腐剂、螯合剂、香精和着色剂等。近年来，二甲基硅氧烷应用较广泛，有时也适当添加一些营养成分。

配方4-4-30　　　　**发乳(质量分数/%)**

	W/O型	W/O型
白矿油	38.0	37.5
凡士林	7.0	6.0
羊毛脂	—	3.0
蜂蜡	2.0	7.0
失水山梨醇倍半油酸酯	2.0	3.0
吐温-20	1.8	2.0
硼砂	0.3	0.5
防腐剂、抗氧化剂、香精	适	量
去离子水	48.9	41.0

配方4-4-31 发乳(质量分数/%)

	W/O型	W/O型	W/O型	O/W型	O/W型
白矿油	35	40	30	10	16
羊毛脂	3	-		2	1
蜂蜡	2.2	3	4.5	—	—
羊毛醇	—	—	2	—	—
凡士林	—	—	30	—	—
白蜡	—	5	—	—	2
硬脂酸	1.2	—	—	5	—
肉豆蔻酸肉豆蔻酯	—	—	—	3	—
硬脂酸单甘酯	—	—	—	3	3.6
十六-十八醇	—	—	—	—	1.6
二甲基硅氧烷	—	—	—	2	—
失水山梨醇倍半油酸酯	—	2.5	—	—	—
十六-十八醇醚-20	—	—	0.4	—	0.5
硼砂	—	0.7	0.5	—	—
氢氧化钙	0.12	—	—	—	—
聚丙烯酸树脂(Carbomer 934)	—	—	—	0.5	—
三乙醇胺	—	—	—	1.5	—
甘油	—	—	—	5	—
PEG-400	—	2	—	—	—
六水合硫酸镁	0.7	—	—	—	—
对羟基苯甲酸甲酯	0.1	0.15	0.1	0.1	0.1
对羟基苯甲酸丙酯	0.1	—	0.05	0.05	—
二甲羟基二甲基乙内酰脲(Glydant)	—	0.1	—	0.1	—
防腐剂(Dowicil 200)	—	—	0.07	—	0.1
香精		适		量	
去离子水	加至100	100	100	100	100

配方4-4-32 发乳(O/W型)(质量分数/%)

白矿油	30.0	司盘-60	4.2
蜂蜡	6.0	硼砂	0.3
凡士林	10.0	丙二醇	2.0
羊毛脂	4.0	防腐剂、抗氧化剂、香精	适量
吐温-60	3.8	去离子水	39.7

第十节　其他整发制品

其他整发制品包括定型发膏、头发加亮剂、润发脂和棒状发蜡条。

一、定型发膏

定型发膏(Styling Cream)与发用凝胶不同，发用凝胶是透明状，而定型发膏为乳白状，除含有头发定型聚合物外，还含珠光剂和油分，呈乳化体系。定型发膏与发乳的区别在于较着重于定型作用，含油分较少。定型发膏有较适度的定型作用，同时也兼顾油分的补充。

配方4-4-33　　**定型发膏**(质量分数/%)

	1	2	3
乙烯基己内酰胺/PVP/二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯(37%)	—	3	—
PVP/二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯硫酸二乙酯季铵盐共聚物(20%)	4	—	—
聚丙烯酸树脂(Carbomer 940)	0.7	0.8	0.7
苯乙烯/丙烯酸酯共聚物	—	—	0.2
PVP(K 30)	—	—	2.2
白矿油	1.5	0.5	—
失水山梨醇单棕榈酸酯	0.1	—	—
吐温－40	0.18	—	—
硬脂酸单甘脂，PEG－100硬脂酸酯	—	2	—
苯氧基乙醇、甲基二溴戊二腈	—	0.05	0.03
乙醇(95%)	25	—	—
香精	适量	适量	0.15
壬基酚聚氧乙烯醚－9	—	—	0.45
对羟基苯甲酸甲酯	0.1	—	0.1
EDTA	0.1	0.1	0.1
三乙醇胺	0.85	0.9	0.85
去离子水	加至100	100	100

二、头发加亮剂

头发加亮剂(Hair gloss spray或Cuticle coat shiner)主要用于使头发增加自然光泽，对头发有覆盖保护作用。

配方4-4-34　　亮发喷剂(质量分数/%)

苯基三甲基硅氧烷(SF 1550, GE)	10.0	着色剂、香精	适量
环甲基硅氧烷(SF 1202, GE)	90.0		

配方4-4-35　　头发加亮剂(质量分数/%)

环甲基硅氧烷/二甲基硅氧烷(SF 1214, GE)	60.0	异己烷	10.0
苯基三甲基硅氧烷(SF 1550, GE)	30.0	香精	适量

三、润　发　脂

润发脂(Pomado)也称发蜡，它是一种半固体的油、脂和蜡的混合物。润发脂按其成分可分植物性和矿物性两种，其作用是增加头发光泽及头发定型。润发脂油腻，不易清洗，容易粘附灰尘，沾污枕头和床褥等，现今，已较少使用。

植物性润发脂通常包括：蓖麻油、木蜡、硬化油、橄榄油、山茶油、羊毛脂及其衍生物、表面活性剂、抗氧化剂等。植物性润发脂具有适度的粘性和较好的延展性，较易清洗。

矿物性润发脂的成分包括：凡士林、液体石蜡、微晶蜡、硬化油、蜂蜡、表面活性剂、抗氧化剂等。为提高其延展性可添加羊毛脂及其衍生物、合成酯类等。为改善其可洗性，可添加表面活性剂。矿物类原料臭味少，一般容易赋香。

配方4-4-36　　植物性润发脂(质量分数/%)

蓖麻油	79.0	木蜡	15.0
橄榄油	4.0	抗氧化剂	适量
羊毛脂	2.0	香料、着色剂	适量

配方4-4-37　　矿物性润发脂(质量分数/%)

凡士林	87.0	羊毛醇	3.0
白蜡	3.0	白矿油	5.0
无水羊毛脂	2.0	香精	适量

配方4-4-38　　润发脂(质量分数/%)

蓖麻油	20.0	凡士林	46.0
杏仁油	2.0	无水羊毛脂	12.0
肉豆蔻酸异丙酯	8.0	乙醇(无水)	12.0

四、棒状发蜡条

发蜡条(Cosmetique)是由润发膏演变的一种整发制品。其熔点较高，制成棒状，装在纸筒或圆塑料筒内。使用时可直接先将发蜡条均匀涂在头发上，然后，梳理或用电吹风加

热整发，无粘手不快感觉。它光泽好，粘着力强，不会因曝晒而流失。一般发蜡条赋香率较高($w=20\%$)，熔点范围约为41～46℃。

配方4-4-39 定型发蜡条(质量分数/%)

	1	2		1	2
氢化松香酸甲酯	10	12	羊毛蜡	—	5
羊毛脂	4	—	香精	0.8	1.5
凡士林	30	—	白矿油	—	21.4
蓖麻油	25.1	20	对羟基苯甲酸丁酯	0.1	0.1
微晶蜡	30	20	白蜡	—	20

参考文献

〔1〕 Lochhead, R.Y., The History of Polymers in Hair Care, Cosmetics & Toiletries, Vol.103, No.12, 23～61(1988)

〔2〕 Walls, Ed, et al, Low VOC Hairsprays: Formulation Challenges for a Changing Industry, Cosmetics & Toiletries, Vol.108, No.3, 111～117(1993)

〔3〕 Frosch, F., History and Future Development of European Hair Spray Polymers, Cosmetics & Toiletries, Vol.108, No.5, 69～77(1993)

〔4〕 Wekel, H.U., 《新型喷发胶配方、发展方向和新聚合物》，见《日用化学工业译丛》，1991(5)，40～44页。

〔5〕 李伟年译，《护发用天然聚合物——紫胶》，见《日用化学工业译丛》，1993(5)，41～44页。

〔6〕 李小明译，《未来市场头发定型产品配方用新型聚合物》，见《日用化学工业译丛》，1994(1)，30～33页。

〔7〕 Oteri, R. et al, Formulation Hairsprays For New Air Quality Regulations, Cosmetics & Toiletries, Vol.106, No.7, 29～34(1991)

〔8〕 Guth, J. et al, Addressing the how VOC Hair Spray Issue——New Options, Cosmetics & Toiletries, Vol.108, No.11, 97～103(1993)

〔9〕 Price, S.N.C., Keeping VOCs Under Control, Cosmetics & Toiletries, Vol.110, No.6, 42～49(1995)

〔10〕 Pavlichko, J.P., Aqueous Dispersion Hair－Spray Resin, Cosmetics & Toiletries, Vol.110, No.6, 63～67 (1995)

〔11〕 Wilkinson, J.B.eds, Hair Setting Lotions, Sprays and Dressings, in Harry's Cosmeticology, 7th, Chemical Publishing Company, Inc., NewYork, 1982, pp.470～492

〔12〕 Shipp, J.J., Hair－Care Products, in Chemistry and Technology of the Cosmetics and Toiletries Industry, Blackie Academic & Professional, London, 1992, pp.68～80

〔13〕 Root, M.J., Aerosol Hair Sprays, in The Chemistry and Manufacture of Cosmetics, 2nd Ed, Vol.4, 1975,pp.1143～1154

〔14〕 US 5,413,775(1995)

〔15〕 US 5,413,775(1995)

〔16〕 DE 4,132,776(1992)

〔17〕 Mufti,J. The Aerosol Mouse, Cosmetic & Toileties, Vol.110, No.6, 50～53(1995)

〔18〕 Carbopol Trouble－Shooting Guide (1988), B.F.Goodrich Leaflet, B.F.Goodrich,

Middlesex UK
〔19〕 Williams, D.F. et al, Hair－Care Products, in Chemistry and Technology of the Cosmetics and Toiletries Industry, Blackie Academic & Professional, London, 1992, pp. 72～80
〔20〕 Hair Treatment Formulary, Cosmetics & Toiletries, Vol.106, No.7, 71～85(1991)
〔21〕 JP 02,240,012 (1990)
〔22〕 Gels & Sticks Formulary, Cosmetic & Toiletries Vol.108, No.7, 71～89(1993)

第五章　染发制品

第一节　染发制品概述

使用染发制品的主要目的是为了改进头发的颜色，包括使老年性白发染成原有天然色调和根据美容及服饰的要求暂时改变头发颜色。一些用来防止及修饰在染发过程中造成头发失去原有光泽、柔软性和弹性的制品，一些用于使头发颜色变浅的漂白剂也归于这类制品。

根据历史的记载，古代的波期人、希伯来人、希腊人、罗马人、中国人和印度人已开始利用染发剂。约在4000年前，埃及第三代王朝就利用指甲花染发。古代人主要利用天然植物或矿物原料染发。现今市场上仍有出售的、由指甲花和乙酸铅制成的染发剂已有超过100年的历史。古埃及人利用指甲花的热水提取物使头发染成橙红的色调；罗马人用乙酸铅掩盖灰发，利用浸酸、酒或醋的铅梳子梳头。乙酸铅染发剂是沿用时间较长的染发剂，能产生棕色至棕黑色的色调。

1856年，Perkin发现第一种合成染料——苯胺紫，后来被首先用作染发剂。在本世纪30年代后期，新的合成染发剂的发现和利用才有了较大的发展。现今，据估计[1~3]，在工业发达的国家中，约有30%～40%妇女在家中或发廊里使用染发剂，1993年，世界染发制品的销售额达7.5亿美元。男士染发制品也有很大的发展，1993年，美国男士用染发剂销售量约1千万件。染发制品的市场也正在逐渐发展之中。

根据颜色持续的时间，现代染发剂可分为三类：暂时性染发剂、半永久性染发剂和永久性染发剂。近年来，出现准永久性染发剂，头发漂白剂(或称淡化剂)也属染发制品。按照剂型染发剂可分为：乳膏型、凝胶型、摩丝、粉剂、染发条、喷雾剂、染发香波或润丝等。现今，市售染发制品多种多样，以满足各种要求的消费者的需要。

现今，市售的染发制品大部分为氧化型的永久性染发剂。1994年度，英国染发制品市场分配如下：永久性染发剂占46.3%，半暂时性26.2%，半永久性17.0%，金黄色头发染剂6.0%，其他染发剂4.5%。在我国染发制品是以永久性染发剂为主的。

理想的染发剂应具有如下的特性：[4~7]

① 安全性。安全性是染发剂的必须具备的最重要的特性，安全性包括不会伤害发干，不会损伤头发天然的组织结构，使头发不致失去光泽，不应引起急性皮肤刺激作用和致敏作用，即不应是诱发皮炎的制剂，与皮肤接触时，不应具有毒性，不应对人体健康造成伤害(包括致突变性、致癌性和致畸变性等)。

② 在头发上有足够的物理和化学稳定性。染在头发上的颜色应对空气、阳光、摩擦(擦洗、梳理)和出汗等稳定，不会变色或很快退色。

③ 与其他头发处理剂配伍，不受其他头发化妆品的影响，如发油、头发定型剂、烫发水、香波的影响(暂时性和半永久染发剂除外)而变色。

④ 使头发能染上各种自然美观的色调，而又不会在头皮上染上颜色，根据不同的要求，色调具有不同的持续时间。

⑤ 染发剂应具有较好的稳定性，在有效期内不会变质失效，即有较长的货架寿命。一般为一年以上。

⑥ 着染所需的时间短，使用方便，易于分散涂布于头发上；控制剂量方便，不会滴流沾污其他部分和衣物。

⑦ 染料或中间体来源稳定，容易购得，成本价格满足经济核算的要求。

上述的要求很难全面达到。但随着原料不断的发展和工艺的改进，目前，染发剂的性能已获得较大的发展。

第二节　暂时性染发剂

暂时性染发剂(Temporary hair colorants)是一种只需用香波洗涤一次就可除去在头发上着色的染发剂。暂时性染发剂一般使用水溶性酸性染剂，它与阳离子表面活性剂络合生成细小的分散颗粒，这些颗粒较大不能透过表皮进入发干的皮质，结果，这些染料络合物沉积在头发的表面上形成着色覆盖层。这样，被吸附的染料络合物与头发的相互作用不强，较容易地被香波洗去。

一、暂时性染发剂常用的染料

暂时性染发剂常用的染料(表4－5－1和表4－5－2)包括酸性染料、碱性染料、分散染料、无机或有机颜料、色淀、金属颜料等。按照化学物质分类，它们主要分属于偶氮、蒽醌、三苯基甲烷、吩嗪、呫吨或苯醌亚胺类染料等。

表 4-5-1　暂时性染发剂常用的一些染料[9]

染料索引名	译名	其他通用名
C.I.Acid Yellow 1	酸性黄1	—
C.I.Acid Yellow 3	酸性黄3	D & C Yellow No.10
C.I.Acid Orange 7	酸性橙7	D & C Orange No.4
C.I.Acid Orange 87	酸性橙87	—
C.I.Acid Red 33	酸性红33	D & C Red No.33
C.I.Acid Red 211	酸性红211	—
C.I.Acid Violet 43	酸性紫43	Ext. D & C Violet No.2
C.I.Acid Violet 73	酸性紫73	—
C.I.Acid Blue 9	酸性蓝9	FD & C Blue No.1
C.I.Acid Blue 168	酸性蓝168	—
C.I.Acid Green 25	酸性绿25	D & C Green No.5
C.I.Acid Brown 19	酸性棕19	—
C.I.Acid Brown 45	酸性棕45	—
C.I.Acid Black 107	酸性黑107	—
C.I.Basic Yellow 57	碱性黄57	Arianor Straw Yellow
C.I.Basic Red 76	碱性红76	Arianor Madder Red
C.I.Basic Blue99	碱性蓝99	Arianor Steel Blue
C.I.Basic Brown 16	碱性棕16	Arianor Mahogany

续表

染料索引名	译名	其他通用名
C.I.Basic Brown 17	碱性棕17	Arianor Sienna Brown
Sunset Yellow	日落黄	FD & C Yellow No.6
Ronceau Red	食品红4	FD & C Red No.4
C.I.Solvent Brown 44	溶剂棕44	—

表 4-5-2　　暂时性染发常用的颜料

胭脂红(Carmine)	黄铜粉
还原红1色淀(D&C Red No.30 Lake)	青铜粉
亚铁氰化铁	铝粉
云母	各种阳极氧化染色铝粉
颜料红53：1钡色淀(D&C Red No.9 Balake)	二氧化钛
食品黄4锆色淀(FD&C Yellow 5 Zr Lake) (食用柠檬黄锆色淀)	各种颜色氧化铁 石墨乳

表4－5－1中所列碱性染料也可用于半暂时性染发剂，有关性质将在下节讨论。表4－5－1和表4－5－2中所列的一些染料和颜料的性质和应用可参看第一篇第九章《着色剂和粉剂》有关部分。表4－5－3列出暂时性染发润丝使用的一些不同颜色复配染料组分，一般使用pH为3～4。

二、暂时性染发剂的配方组成

暂时性染发剂有各种不同的剂型，包括染发润丝、染发喷剂、染发摩丝、染发凝胶、染发膏和染发条等。不同剂型的配方组成不同，其基质组成可参考相应剂型的基质。

染发润丝是较普遍的一种暂时性染发剂。利用水溶性酸性染料，使灰发染上不同颜色，如紫、蓝、紫红等颜色，在黑发或深色头发上是染不上较浅的颜色。一般将染料配入润丝的基质、染料浓度质量分数为0.05％～1.0％，用柠檬酸调节pH值至3.0～4.0时，效果最好。也可将染料配入定型摩丝的基质，同时起着定型和染发的作用。染发摩丝有两类，一类不需冲洗，另一类需要冲洗，后者可称为染发润丝摩丝。近年来，也有利用碱性染料制成的染发摩丝。

染发凝胶是将水溶性染料或水不溶的分散性颜料配入凝胶基质中，利用凝胶基质中水溶性或水分散的聚合物，使颜色染在头发上。通常，将一些很微细的颜料，如铜粉、电化铝粉、云母、珠光粉、碳黑和氧化铁等混入凝胶基质，梳在头发上，起着定型和染发的作用。

染发喷剂是将颜料(如乳化石墨、碳黑或氧化铁等)配入喷发胶基质中，在其容器内置小球，使用时摇动均匀，利用特制阀门，可得细小的喷雾，这类染发喷剂，主要用于整发定型后，局部白发或灰发染色，如两鬓白发。

染发条是将颜料配入类似唇膏的固态熔体内，混合均匀后，铸模成型。染发条主要用于局部补色染发或演员化妆用。

表 4-5-3 暂时性染发润丝使用的一些不同颜色复配染料的组分

染料名称	染料引索号	通用名	染料化学类属	复配颜色（质量份数）											
				黑色	蓝棕色	深棕色	红棕色	棕红色	浅红褐色	深红褐色	红金色	金色	灰金色	鞆灰色	浅金色
酸性黑10B(C.I.Acid Black 1)	20470	Naphthol Blue Black	双偶氮酸性	60.0	75.0	17.5	17.5	—	7.5	10.0	—	—	5.0	60.0	—
酸性大红GR(C.I.Acid Red 73)	27290	Croceine Scarlet MOO	双偶氮酸性	22.5	15.0	61.0	60.0	—	62.5	60.0	20.0	—	—	22.5	—
酸性橙24(C.I.Acid Orange 24)(即D&C Brown No.1)	20170	Resorcin Brown Y	单偶氮酸性	17.5	10.0	27.0	22.5	—	40.0	30.0	70.0	75.0	10.0	17.5	—
食品蓝1(FD&C. Blue No.1)	73015	Indigotine	三苯甲烷酸性	—	—	—	—	10.0	—	—	—	—	—	—	—
食品红9(C.I.Acid Red 27)(即苋菜红)	16185	Amaranth	单偶氮酸性	—	—	—	—	175.0	—	—	—	—	—	—	—
酸性橙Ⅱ(C.I.Acid Orange 7)	15510	Orange Ⅱ	单偶氮酸性	—	—	—	—	—	—	—	35.0	40.0	85.0	—	—
酸性紫5BN(C.I.Acid Violet 17)	42600	Wool Vilet 5BN	三苯甲烷酸性	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.15
酸性橙Ⅰ	14600	Orange Ⅰ	单偶氮酸性	—	—	—	—	15.5	—	—	—	—	—	—	—
100份混合染料含柠檬酸份数				0.6	0.5	0.3	0.3	1.0	0.5	0.4	0.12	0.10	0.6	0.16	0.15

三、配方实例

配方4-5-1　　暂时性染发喷剂(质量分数/%)

乙醇(ρ=95%)	81.5	二甲基硅氧烷(100mm²/s)	0.2
珠光颜料(Colorona Bronze sparkle)	12.0	辛基十二醇	0.2
PVP/VA 64	6.0		

配方4-5-2　　暂时性染发凝胶(质量分数/%)

组分A	去离子水	33.35	组分C	去离子水	10.00
	聚丙烯酸树脂(Carbopol 940)	1.00		水解角蛋白乙酯(Crotein ASK)	1.20
组分B	乙醇(95%)	35.00		季铵化水解动物蛋白(Croquat HYA)	0.50
	三乙醇胺(99%)	1.90		水解动物蛋白、透明质酸(Cromoist HYA)	0.50
	PPG-12-PEG-50羊毛脂	1.50	组分D	云母、氧化铁、二氧化钛 (Cloisonne Copper)	10.00
	月桂醇醚-23	0.75			
	PVP/VA 64	4.00		二氧化钛、云母(Timica Sparkle)	0.20
	二甲基硅氧烷/聚醚	0.10			

配方4-5-3　　暂时性染发条(质量分数/%)

硬脂酸	16.0	白蜡	10.0
三乙醇胺	7.5	微晶蜡	10.0
硬脂酸单甘酯	4.0	椰油基二乙醇酰胺	7.5
蜂蜡	46.0	颜料	适量

配方4-5-4　　暂时性染发润丝(质量分数/%)

对氮蒽蓝(C.I.Acid Blue 20)	1.81	乳酸	2.50
辛基十二烷基吡啶溴化物	1.18	去离子水	加至100.00
乙氧基化环烷烃表面活性剂	4.30		

第三节　半永久性染发剂

半永久性染发剂(Semi-permanent hair Colorants)一般是指能耐6～12次香波洗涤(有的制造商定为4～6次洗涤)才退色，并且不需要过氧化氢作为显色氧化剂的染发剂。半永久性染发剂涂于头发上，停留20～30min后，用水冲洗，即可使头发染色。其作用机理是相对分子质量较小的染料分子渗透进入头发表皮，部分进入皮质，使得它比暂时性染发剂更耐香波的清洗。

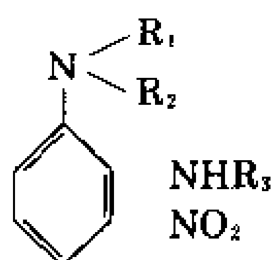
半永久性染发剂可覆盖较大面积的灰发(达到50%)。在国外也流行一些不同色调的半永久性染发剂，如由深金黄色至中等棕色。这类染发剂，由于不会损伤头发，所以，近年来较为流行，特别是妇女喜欢使用焗油型半永久性染发剂。男士使用半永久型染发剂也有增加，1993年约占男士染发剂销售额的4%。

一、半永久性染发剂所用的染料

半永久性染发剂所用的染料主要是相对分子质量较低，可渗透入外皮和部分渗透进入皮质的染料，包括硝基苯二胺、硝基氨苯酚、氨基蒽醌、萘醌、偶氮、碱性、活性和金属化染料等各种染料。很多情况下是复配使用。这些染料的选用必须符合有关化妆品的法规，不会对人体有任何毒害，可安全使用。

(一) 硝基苯二胺类染料

硝基苯二胺类染料的通式：



式中，R_1，R_2和R_3可是相同或不同的基团，可代表H，取代或未取代烷基如—CH_3、—CH_2CH_2OH、—$CH_2CH_2NH_2$、—CH_2COOH、—CH_2CONH_2等。根据—NO_2和—NHR_3基团的取代位置，可产生一系列颜色深浅不同、色调不同的染料(表4－5－4)。

表 4-5-4　一些半永久性染发剂使用的硝基苯二胺类和对苯二胺类染料

名称(英文名)	色　调	结构式
硝基对苯二胺 (nitro－*p*－pheny lenediamine)	橙红	NH_2, NO_2, NH_2
4－硝基－邻苯二胺 (4－nitro－*o*－phenylenediamine)	橙黄	NH_2, NH_2, NO_2
4－硝基－间苯二胺 (4－nitro－*m*－phenylenediamine)	黄	NH_2, NH_2, NO_2
4－氨基－3－硝基－*N*－甲基苯胺 (4－amino－3－nitro－*N*－methylaniline)	紫	$NHCH_3$, NO_2, NH_2

续表

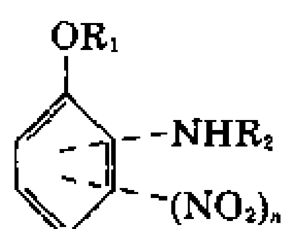
名称(英文名)	色　调	结构式
4－氨基－3－硝基－*N*－(2－羟乙基)苯胺 (4－amino－3nitro－*N*－(2－hydroxyethyl) aniline)	紫红	$NHCH_2CH_2OH$ NO_2 NH_2
4－(2－羟乙基)氨基－3－硝基－苯胺 [4－(2－hydroxyethyl)amino－3－nitro－aniline] H.C.Red 3	紫红	NH_2 NO_2 $NHCH_2CH_2OH$
4－(2－羟乙基)氨基－3－硝基－*N*－(2－羟乙基)苯胺 [4－(2－hydroxyethyl)amino－3－nitro－*N*－(2－hydroxyethyl)aniline]　H.C.Violet 1	紫	$NHCH_2CH_2OH$ NO_2 $NHCH_2CH_2OH$
4－(2－羟乙基)氨基－3－硝基－*N*,*N*－[双(2－羟乙基)]苯胺 [4－(2－hydroxyethyl)]amino－3－nitro－*N*,*N*－[bis(2－hydroxyethyl)]aniline　H.C.Blue 2	蓝紫	$N(CH_2CH_2OH)_2$ NO_2 $NHCH_2CH_2OH$
4－甲氨基－3－硝基－*N*,*N*－[双(2－羟乙基)]苯胺 (4－methylamino－3－nitro－*N*,*N*－[bis(2－hydroxyethyl)]aniline	紫蓝	$N(CH_2CH_2OH)_2$ NO_2 $NHCH_3$
4－甲氨基－3－硝基－*N*－甲基－*N*－(2－羟乙基)苯胺 [(4－methylamino－3－nitro－*N*－methyl－*N*－(2－hydroxyethyl)aniline]	蓝紫	CH_3－NCH_2CH_2OH NO_2 $NHCH_3$
4－甲氨基－3－硝基－*N*,*N*－[双(2－羟乙基)]苯胺 [4－methylamino－3－nitro－*N*,*N*[bis(2－hydroxyethyl)]anilne]　H.C.Blue 1	蓝	$N(CH_2CH_2OH)_2$ NO_2 $NHCH_3$
2－氨基－4－硝基－*N*－(2－羟乙基)苯胺 [2－amino－4－nitro－*N*－(2－hydroxyethyl)aniline] H.C.Yellow 5	橙	$NHCH_2CH_2OH$ NH_2 NO_2

续表

名称(英文名)	色 调	结构式
2-(2-羟乙基)氨基-4-硝基-N-(2-羟乙基)苯胺 [2-(2-hydroxyethyl)amino-4-nitro-N-(2-hydr-oxyehtyl)-aniline)]	橙	$NHCH_2CH_2OH$; $NHCH_2CH_2OH$; NO_2
2-氨基-4-硝基-N-[三-(羟甲基)]甲基苯胺 [2-amino-4-nitro-N-[tris(hydroxymethyl)]methyl aniline]	橙	$NHC(CH_2OH)_3$; NH_2; NO_2
4-甲氧基-N′-(2′-羟乙基)-1,3-苯二胺硫酸盐 [4-methoxy-N′-(2′-hydroethyl)1,3-phen ylene-diamine sulphate]	浅褐	$NHCH_2CH_2OH$; NO_2; OCH_3
2,5-二氨基甲苯硫酸盐 (2,5-Diaminotoluene sulphate)	赤褐	CH_3; NH_2; H_2N; $\cdot H_2SO_4$
2-氯-1,4-对苯二胺硫酸盐 (2-chloro-1,4-phenylenediamine sulphate)	棕	Cl; NH_2; H_2N; $\cdot H_2SO_4$
2-甲氧基-1,4-对苯二胺硫酸盐 (2-methoxy-1,4-phenylenediamine sulphate)	棕	OCH_3; NH_2; H_2N; $\cdot H_2SO_4$
1,4-对苯二胺硫酸盐 (1,4-phenylenediamine sulphate)	黑棕	NH_2; H_2N; $\cdot H_2SO_4$
4-氨基-2-硝基二苯胺 (4-amino-2-nitrodiphenylamine) H.C.Red 1	红	NO_2; NH; NH_2
5-[(2,4-二硝基苯基)氨基]-2-(苯胺基)苯磺酸单钠盐 5-[(2,4-dinitrophenyl)amino]-2-(phenylamino)ben-zensulfonic acid monosodium salt acid orange 3	橙	NO_2; O_2N; NH; SO_3Na; NH

(二) 硝基氨基酚类染料

硝基氨基酚类染料的通式：



式中，R_1和R_2可以是相同或不同的基团，可代表H，取代或未取代烷基如—CH_3、—CH_2CH_2OH；n为1或2。

根据硝基和氨基位置，产生一系列不同色调的衍生物(表4－5－5)。

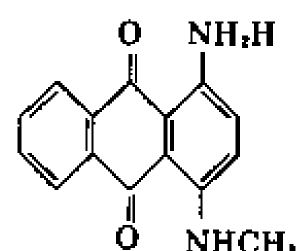
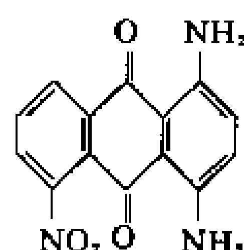
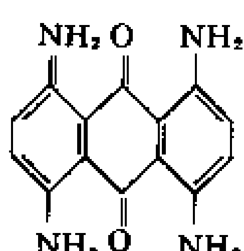
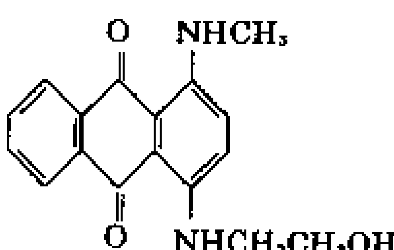
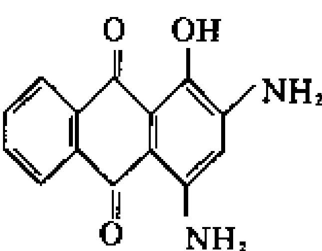
表 4-5-5　　一些半永久性染发剂使用的硝基氨基酚类染料

名称(英文名)	色　调
2－氨基－4－硝基酚 (2－amino－4－nitro－phenol)	橙
2－氨基－4,6－二硝基酚 (2－amino－4,6－dinitro－phenol)	深橙
2－氨基－5－硝基酚 (2－amino－5－nitro－phenol)	橙黄
2－(2－羟乙基)氨基－5－硝基酚甲醚 [2－(2－hydroxyethyl)amino－5－nitro－phenol methyl ether]	黄
2－(2－羟乙基)氨基－5－硝基酚－2－羟乙基醚 [2－(2－hydroxyethyl)amino－5－nitro－phenol－2－hydroxyethyl ether]	黄
4－氨基－2－硝基酚 (4－amino－2－nitro－phenol)	橙红
4－甲氨基－2－硝基酚 (4－methylamino－2－nitro－phenol)	淡红
4－甲氨基－2,6－二硝基酚 (4－methylamino－2,6－dinitro－phenol)	淡红
4－氨基－3－硝基酚 (4－amino－3－nitro－phenol)	深橙
4－(2－羟乙基)氨基－3－硝基酚 [4－(2－hydroxyethyl)amino－3－nitro－phenol	红
4－(2－羟乙基)氨基－3－硝基酚 [4－(2－hydroxyethyl)amino－3－nitro－phenol	橙
4－氨基－3－硝基酚－2－羟乙基醚 [4－amino－3－nitro－phenol－2－hydroethyl ether)	橙

(三) 氨基蒽醌类染料

以氨基蒽醌和羟基蒽醌为基础，用各种取代基取代生成一系列氨基蒽醌染料。这类染料是一类分散染料，通过取代基的氮、氧和硫原子产生与头发的亲合力，使头发染色(表4－5－6)。

表 4-5-6　　　　半永久性染发剂使用的氨基蒽醌类染料

1-氨基-4-甲氨基蒽醌 (1-amino-4-methylamino anthraquinone) [分散紫4(disperse violet 4)]	
1,4-二氨基-5-硝基蒽醌 (1,4-diamino-5-nitro anthraquinone) [分散紫8(disperse violet 8)]	
1,4,5,8-四氨基蒽醌 (1,4,5,8-tetra amino anthra quinone) [分散蓝1(disperse Blue 1)]	
1-甲氨基-4-(2-羟乙基)氨基蒽醌 (1-methylamino-4-(2-hydroxyethyl)amino anthraquinone) [分散蓝3(disperse Blue 3)]	
1-羟基—2,4-二氨基蒽醌 (1-hydroxy-2,4-diamino anthraquinone) (红色)	

(四) 碱性染料

碱性染料也可用于暂时性染发剂。近年来，一些碱性染料开始较广泛地应用于半永久性的染发剂。Arianor系列头发染料(Warner & Jenkinson Europe)应用较广，一些物理和化学性质、毒理学性质和颜色复配等方面都进行过较深入的研究(表4-5-7～4-5-10)。

表 4-5-7　　　　Arianor系列碱性染料

Arianor碱性染料	化学结构式	
306001 Arianor Sierna Brown(赫棕) C.I.Basic Brown 17 C.I.Number 12251 含有小量结构Ⅱ， 主要含结构Ⅰ	Ⅰ HO H_2N — N=N — NO_2 $^+N(CH_3)_3Cl^-$	$C_{19}H_{20}N_5O_3Cl$　Ⅱ HO H_2N — N=N — NO_2 $^+N(CH_3)_3Cl^-$

续表

Arianor碱性染料	化学结构式
306002 Arianor Mahogany(赤褐) C.I.Basic Brown 16 C.I.Number 12250	$C_{19}H_{21}N_4OCl$
306003 Arianor Madder Red(鲜红) C.I.Basic Red 76 C.I.Number 12245	$C_{20}H_{22}N_3O_2Cl$
306004 Arianer Steel Blue(钢青) C.I.Basic Blue 99 C.I.Number 56059 两种结构的混合物，相对百分比未知	
306005 Arianor Straw Yellow (草黄) C.I.Basic Yellow 57 C.I.Number 12719	$C_{19}H_{22}N_5OCl$

表 4-5-8　Arianor系列染料溶解度数据

Arianor着色剂	蒸馏水	乙醇	1,2-丙二醇	苄醇	聚乙二醇
钢　青	5	<0.2	<1.0	<0.1	<0.1
赭　棕	1.8	0.2	2.0	4.0	5.0
赤　褐	5	0.5	7.0	1.0	3.0
鲜　红	0.8	0.1	1.8	1.0	2.0
草　黄	4(混浊)	1.0	8.0	0.5	20.0

注：溶解度为100ml溶剂溶解的克数，<表示小于

表 4-5-9　　　　Arianor列系染料色调参考配方

	Arianor 钢青	Arianor 赤褐	Arianor 赫棕	Arianor 鲜红	Arianor 草黄
浅/中等色调头发					
淡黄色	4.7	23	35	—	37.3
淡蜜黄色	—	—	20	—	80
银灰色	75	—	7.5	17.5	—
紫色	80	—	—	20	—
栗　色	—	29	—	71	—
中等棕色	25	—	50	25	—
深色调头发					
青铜红色	5	—	—	95	—
赤褐色	—	100	—	—	—
古铜色	—	29	—	71	—
中等棕色	23.4	43.8	—	—	32.8
深棕色	57	—	—	14	29
黑　色	88	—	—	12	—

注: ① 表中所列数据是每种染料的质量分数
② 建议的典型浓度: 定型和固发产品质量分数<0.5%, 润丝和香波质量分数<1.0%

表 4-5-10　　　　Arianor列系染料毒理学数据

皮肤刺激作用	(a) 0.5g染料涂敷在家兔受损伤和未受损的皮肤上, 14天内观察其作用, 结果未观察到对皮肤有刺激作用 (b) 0.5g染料和0.5ml水浆状物涂敷在家兔损伤和未损伤的皮肤上, 72h后未观察到有作用
眼睛刺激作用	w=0.5%溶液涂敷于家兔的眼睛, 在30min和60min时观察, 对眼睛无刺激作用
急性经口毒性(鼠)	将染料悬浮于甲基纤维素的水溶液中, 经口使鼠服用

染料	LD_{50}(g/kg体重)	染料	LD_{50}(g/kg体重)
赫棕	8~16	钢青	1~2
鲜红	>16	草黄	1~2
赤褐	2~4		

延迟接触起致敏性	无发现
90天喂养研究	低毒

这类碱性染料着色力良好，由于分子本身带色，不需要添加其它偶合剂。上述各种染料分子结构相似，能确保每种色调对头发亲合力相近，使染发和洗涤过程的色调不会因各种染料亲合性的不同而引起变化，易于配成各种色调，且它们与头发配伍性好，不会严重影响头发的天然光泽，与皮肤和纤维亲合性较低，不会沾污毛巾和衣物，还有良好的耐光性。氯化钠存在会影响染料的吸着。

近年来，这类染料在半永久性染发剂中应用日渐增加，可用于染发乳液、凝胶和摩丝等。

(五) 其他染料

除上述各种半永久性染发剂染料外，还有偶氮染料(如分散黑9)、活性染料(如二氯三嗪、单氯三嗪和三氯嘧啶等)、金属化染料(染发时生成带色的金属络合物)等。

二、半永久性染发剂的配方组成

半永久性染发剂的剂型包括染发香波、染发固发液、染发摩丝、染发凝胶、染发润丝和护发素、染发膏和焗油等。其基质配方组成有差别，可参看具体配方实例。

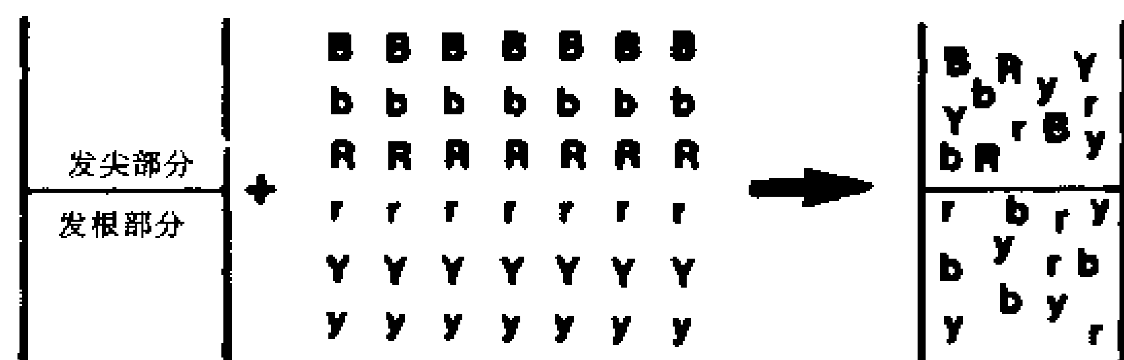
Casperson[10] 提出半永久性染发剂的典型配方(表4－5－11)，可根据不同剂型选择不同的基质。

表 4-5-11　　半永久性染发剂基质

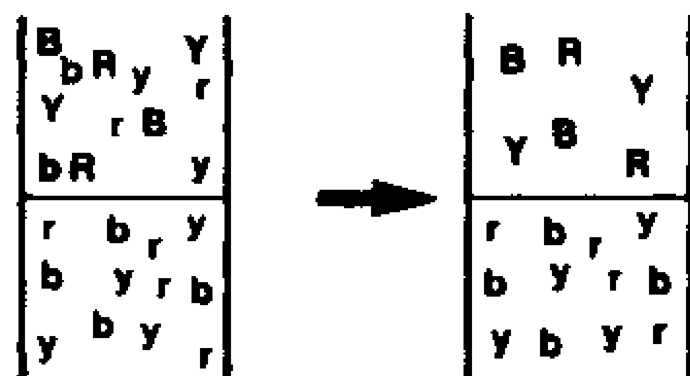
组　分	功　能	用量范围w/%
分散染料、硝基苯二胺类	着色剂	0.1～3.0
椰油基酰胺DEA，月桂基酰胺DEA	表面活性剂	0.5～5.0
乙醇、二甘醇一乙醚(Carbitol)、丁氧基乙醇	溶剂	1.0～6.0
羟乙基纤维素	增稠剂	0.1～2.0
油酸、柠檬酸	缓冲剂	适　量
二乙醇胺、氨基甲基丙醇、甲基氨基乙醇	碱化剂	至PH 8.5～10.0
非离子表面活性剂，如油醇醚－20	匀染剂	适　量

半永久性染发剂所用的染料多数是直接染料，为了增加染料往头发皮质里的渗透，文献中曾报道过一些增效剂。增效剂主要包括一些溶剂和溶剂的混合物，例如聚氧乙烯酚醚类[$Ar(OCH_2CH_2)_{1\sim4}OH$]、N－取代甲酰、苯氧基乙醇、苯氧基乙醇和乙二醇乙酸酯、N,N－二甲基酰胺$C_{5\sim9}$单羧酸酯、$N,N-N',N'$－四甲基酰胺$C_{9\sim19}$二羧酸酯、二聚油酸、烷基乙二醇醚、苄醇和低碳羧酸酯或环己醇、尿素和苄醇、苄醇和N－烷基吡咯烷酮。

实际上，头发的孔隙大小是不均匀的，发根与发尖是不同的，靠近发根的头发表皮要致密得多，在梳、刷、暴露于大气和化学处理(如烫发)时，可能损害或除去头发的表皮；许多头发尖部位可能完全没有表皮。这样会使受损伤的头发吸附更多的染料，往往容易造成发尖部分颜色深、发根部颜色浅。使用分子大小不同的染料可减轻这样染发过程的上色差别(图4－5－1)。



染色过程



冲洗过程

图 4－5－1 半永久性染发剂染料在发尖和发根部分的染色和冲洗过程中不同大小染料分子的吸附和脱附

(R、B、Y: 代表较大染料分子;r、b、y: 代表小染料分子)

三、配方实例

配方4－5－5　　半永久性染发剂配方(质量分数/%)

	染发液	染发膏	染发香波	染发香波
金属化染料	—	—	— }	— }
邻硝基对苯二胺	—	—	— } <2.5	— } <2
对硝基对苯二胺	—	—	— }	— }
碱性染料	<1.0	<1.0	<1.0	—
月桂醇硫酸酯铵盐(30%)	—	—	—	10
十六烷基三甲基氯化铵(30%)	3	4	2	—
椰油酰胺丙基甜菜碱(30%)	—	—	15	—
油醇醚－20	0.5	0.2	—	0.5
椰油二乙醇酰胺	—	—	2	—
十六－十八醇	—	3	—	—
硬脂酸单甘酯、PEG－100硬脂酸酯	—	3	—	—
羟丙基纤维素	0.8	—	0.5	0.5
三乙醇胺(调节pH值)	pH8	pH8	pH8	—
柠檬酸	—	—	—	0.3
防腐剂、香精	适		量	
苄醇	3	—	—	2
PPG－2丁醚	—	—	—	2
去离子水	加至100	100	100	100

配方4-5-6　　直接染发香波[11](质量分数/%)

月桂醇醚磺基琥珀酸二钠(30%)	27.00	EDTA	0.50
月桂基肌氨酸钠(30%)	7.50	聚(二甲基二烷基氯化铵)	0.50
C_{9-11}烷基聚葡糖苷(35%)	19.00	柠檬酸	1.00
二甲基月桂基氧化胺(35%)	6.00	指甲花提取物	0.10
月桂基羟磺基甜菜碱(35%)	3.50	碱性黄57(Basic Yellow 57)	0.01
PEG-160失水山梨醇硬脂酸酯	1.00	碱性红76(Basic Red 76)	0.08
吐温-60	1.00	碱性蓝99(Basic Blue 99)	0.01
防腐剂	0.30	去离子水	加至100.00

配方4-5-7　　染发液[12](质量分数/%)

4-氨基-4-氟-6-硝基酚	0.30	氢氧化铵(25%)	2.00
月桂醇醚-2-硫酸酯钠盐(28%)	2.00	去离子水	加至100.00

配方4-5-8　　含天然颜料染发剂[13](质量分数/%)

油酸单甘油酯	1.80	胭脂虫红	1.50
聚氧乙烯聚氧丙烯乙二醇	1.20	羟高铁血红素(Hematin)	0.50
聚乙二醇	4.00	柠檬酸	0.20
小檗碱氯化物	0.80	香精	0.30
叶绿素铜/钠	0.70	去离子水	加至100.00

配方4-5-9　　染发液[14](质量分数/%)

二氨基马来腈(Diaminomalenitrile)	1.00	香精	0.01
丙二醇	2.00	去离子水	加至100.00
甘油	10.00	氢氧化钠(调节pH=7)	适量

配方4-5-10　　灰发深黑染发液[15](质量分数/%)

羟高铁红血素	0.400	抗坏血酸钠	0.050
β-甘草亭酸	0.200	加溶硫磺	0.100
对羟基苯甲酸丙酯	0.200	三氯羟基二苯醚	0.050
聚氧乙烯羊毛脂	1.500	春黄菊提取物	1.000
1,3-丁二醇	2.000	鼠尾草提取物	1.000
聚氧乙烯十六醇醚	1.500	芦荟提取物	1.000
叶绿素铜/钠	0.005	去离子水	加至100.000

配方4-5-11　　半永久性染发护发素(赤褐色)[16](质量分数/%)

十六烷基三甲基氯化铵	4.0	羟乙基纤维素	0.4
季铵化羟乙基纤维素(Polyquaterium-4)	2.0	去离子水	92.9
碱性棕16(Arianor Mahogany)	0.7		

配方4-5-12　　半永久性染发香波[16](质量分数/%)

组分A	去离子水	42.85		椰油酰胺丙基甜菜碱	14.00
	对羟基苯甲酸甲酯	0.20		十六烷基三甲基氯化铵	4.00
	对羟基苯甲酸丙酯	0.10		椰油酰胺DEA	3.00
	瓜尔豆胶羟丙基三甲基氯化铵(Jaguar C-14 S)	0.50	组分C	咪唑烷基脲	0.20
			组分D	柠檬酸	0.15
组分B	椰油二性二丙酸二钠(Miranol C2MSF)	10.00	染料基	去离子水	24.00

配方4-5-13　　半永久性染发香波(栗色)[16](质量分数/%)

月桂基氧化胺	14.00	防腐剂	0.10
椰油二性二丙酸二钠	8.00	碱性棕16(Arianor Mahogang)	0.17
十六烷基三甲基氯化铵	4.00	碱性红76(Arianor Madder Red)	0.43
阳离子羟丙基瓜尔胶(CAT 10W)	1.00	去离子水	69.30
椰油酰胺DEA	3.00		

配方4-5-14　　半永久性染发香波摩丝(草黄色)[16](质量分数/%)

组分A	碱性黄57(Arianor Straw Yellow)	1.0
	去离子水	61.8
组分B	椰油基三甲基氯化铵季铵化水解动物蛋白(Croquat M)	1.0
	椰子油酸蔗糖酯(Crodesta SL-40)	1.5
	椰油酰胺丙基甜菜碱	27.0
	椰油酰胺丙基氧化胺	3.0
	椰油酰胺DEA	4.0
	防腐剂(Germaken Ⅱ)	0.5
	香精	0.2
	三乙醇胺(调节pH)	pH8.0

基质：推进剂=95：5

配方4-5-15　　半永久性染发定型摩丝(金黄色)[16](质量分数/%)

乙醇(95%)	10.00	碱性黄57(Arianor Straw Yellow)	0.16
乙烯吡咯烷酮/二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯硫酸乙酯铵盐(Gafquat 755N)	7.50	碱性棕17(Arianor Sienna Brown)	0.04
油醇醚-20	0.5	去离子水	71.60
氨基二甲基硅氧烷、牛油脂基三甲基氯化铵、聚氧乙烯-10壬基酚醚	0.20	丙烷/异丁烷	10.00

配方4-5-16　　半永久性染发摩丝护发素(深棕色)[16](质量分数/%)

椰油酰胺丙基氧化胺	3.00	碱性蓝99(Arianor Steel Blue)	0.34
乳化蜡(Polawax NF)	2.00	碱性红76(Arianor Mad)	0.08
硬脂基三甲基氯化铵季铵化水解蛋白(Crotein Q)	0.50	碱性黄57(Arianor Straw Yellow)	0.17
二甲基硅氧硅/聚醚	0.50	去离子水	93.31
防腐剂	0.10	基质：推进剂=93：7	

配方4-5-17　　半永久性染发凝胶[16](质量分数/%)

染料基：去离子水	40.00	去离子水	50.45
碱性染料(Arianor Hair Colors)	0.60	咪唑烷基脲	0.25
凝胶基：聚葡糖(Amigel)	1.00	三乙醇胺(99%)	0.50
乙酰酰胺MEA(70%)	5.00	丙二醇	2.00
对羟基苯甲酸甲酯	0.20		

第四节　永久性染发剂

永久性染发剂(Permanent hair dyes)与上述的两类染发剂不同，从其作用的机理看，永久性染发剂是一种氧化型染发剂。永久性染发剂不含有一般所说的染料，而是含有染料中间体和偶合剂或改性剂，这些中间体和偶合剂渗透进入头发的皮质后，发生氧化反应、偶合和缩合反应(一般在氧化剂，如过氧化氢作用下进行)，形成较大的染料分子，被封闭在头发纤维内。由于染料中间体和偶合剂的种类不同、含量比例的差别，故产生色调不同的反应产物，各种色调产物组合成不同的色调，使头发染上不同的颜色。由于染料大分子是在头发纤维内通过中间体和偶合剂小分子反应生成，因此，在洗涤时，形成的染料大分子是不容易通过毛发纤维的孔径被冲洗除去，使头发的色调有较长的持久性。永久性染发剂不是绝对持久的，头发以每月约12mm的速度生长，尽管被染部分发丝色调不会变化很快，但新长出来的发丝仍然是白发，其永久性只能说明被染部分发丝色调的持久性。

永久性染发剂是染发剂中销售量最大的品种。近年来，美国永久性染发剂销售额约占染发剂总销售金额70%。永久性染发剂较流行的原因是持久性较长，可染成由浅至深各种色调，使用方便。其缺点是永久性染发剂多数使用苯胺类的染料中间体，其刺激性和毒性在化妆品原料中属较高的。尽管未发现或证实其确有伤害作用，但对其心理上的担心仍然存在，另外，生产过程中，染料吸入人体的问题应特别加以注意。

一、染料中间体和偶合剂

(一) 染料中间体

永久性染发剂所用的主要染料中间体(Primary intermediates)几乎都是至少有两个电子给体基团(如$-NH_2$和$-OH$)在对位或邻位取代的苯的衍生物。对位和邻位取代使衍生物具有容易被氧化的性质。

这类染料中间体最重要的化合物包括对苯二胺、对氨基苯酚、邻苯二胺、邻氨基苯酚，对位或邻位二羟基苯等。可用作永久性染发剂的染料中间体有近30种[14]。目前，市售常用的这类中间体约有近10种(表4-5-12)。

永久性染发剂染发时，首先，小分子的染料中间体和偶合剂渗透进入头发内部的皮质层和髓质层，然后，在其内部氧化、偶合或缩合，形成染料大分子。染料中间体和偶合剂分子的大小、环境的温度、头发状态(如水溶胀、碱或还原剂的作用等)和基质的性质等对扩散速度都有很大的影响。用分子直径不同的各种化合物染发，用显微镜观察染色状态，

表 4-5-12　永久性染发剂使用的主要染料中间体[7~9]

染料中间体(英文名)	结构式	在头发上颜色
对苯二胺 (p-Phenylenediamine)	$H_2N-C_6H_4-NH_2$（对位）	深棕-黑色
2,5-二氨基甲苯 (2,5-Diaminotoluene)	NH_2、CH_3、NH_2 取代苯环	红棕色
2-氯-对苯二胺 (2-Chloro-p-phenylenediamine)	NH_2、Cl、NH_2 取代苯环	棕色
N-苯基-对苯二胺 (N-Phenyl-p-phenylenediamine)	$C_6H_5-NH-C_6H_4-NH_2$	深灰-黑色
N,N-双(2-羟乙基)-对苯二胺 [N,N-Bis(2-hydoxyethyl)-p-phenylenediamine]	$NH_2-C_6H_4-N(CH_2CH_2OH)_2$	棕色
对氨基苯酚 (p-Aminophenol)	$HO-C_6H_4-NH_2$	浅红褐色
N-甲基对氨基苯酚 (N-Methyl-p-aminophenol)	$NHCH_3-C_6H_4-OH$	浅金黄色

注: 在头发上颜色是单独使用时的颜色，一般与偶合剂一起使用.

其结果表明，普通人的天然毛发，在36°C 下最大约达0.6nm的染料分子能渗到头发内部(表4－5－13)，如果用水将头发润湿，头发会溶胀，有效直径小于0.6nm的染料可迅速扩散进入头发内部. 大于1.0nm的染料分子扩散迟缓。经过烫发、脱色等化学处理或高温处理的头发，0.7～0.8nm的染料分子也有可能渗透进入头发内部。常用的染料中间体和偶合剂的分子直径都在0.6nm以下，而它们反应生成的染料分子直径比较大，因此，在头发内显色后的染料分子不易因冲洗而扩散至头发外被洗脱。此外，其质中渗透剂的存在也

会增强染料分子的扩散。

表 4-5-13　　一些染发用的中间体和染料的分子直径

中间体或染料结构式	相对分子质量	分子直径/nm	
H_2N—⟨苯环⟩—NH_2	108	4.7	渗透区
H_2N—⟨苯环，CH_3⟩—NH_2	122	4.9	
H_2N—⟨苯环，NO_2⟩—NH_2	153	5.0	
H_2N—⟨苯环⟩—NH—⟨苯环⟩	184	5.6	
O，NH_2，O，NH_2（蒽醌结构）	238	6.0	界限区
CH_3，H_2N，$C^{\oplus}$，$Cl^{\ominus}$，CH_3，NH_2，CH_3，NH_2	365	7.1	非渗透区
H_5C_2，H_5C_2，N，$C^{\oplus}$，$Cl^{\ominus}$，N，C_2H_5，C_2H_5，N，H，C_2H_5	420	7.4	

(二) 偶合剂

偶合剂(couplers)或称改性剂(modifiers)是一类芳香化合物，主要是一些基团(如—NH_2和—OH)作为碱，在间位取代的苯的衍生物。由于间位取代，这类偶合剂不容易被H_2O_2氧化，但可与主要染料中间体的氧化产物偶合或缩合，生成各种色调的染料。偶合剂与染料中间体不同，它本身不显色或很少显色。一些弱电子给予体的基团，如—OCH_3、—$NHCOCH_3$和一些杂环的基团，如吡啶和喹啉也可引入这类化合物中。常用的一些偶合剂及其与主要染料中间体作用产生的色调见表4－5－14。

表 4-5-14　　常用偶合剂与主要染料中间体复配产生的色调[9]

偶合剂(英文名)	结构式	与主要染料中间体复配产生的色调*		
		A	B	C
间苯二酚 (Resorcinol)	OH, OH	绿棕	—	黄灰
2-甲基间苯二酚 (2-Methylresorcinol)	OH, CH_3, OH	黄棕	—	灰紫
4-氯间苯二酚 (4-Chlororesorcinol)	OH, OH, Cl	绿棕	—	—
1-萘酚 (1-Naphthol)	OH	紫	蓝	—
1,5-二羟基萘 (1,5-Dihydroxynaphthalene)	OH, OH	蓝灰	—	—
1,7-二羟基萘 (1,7-Dihydroxynaphthalene)	OH, HO	紫	—	—
间氨基苯酚 (*m*-Aminophenol)	OH, NH_2	紫红/棕	—	—
4-甲基-5-氨基苯酚 (4-Methyl-5-aminophenol)	OH, H_2N, CH_3	—	—	橙红

续表

偶合剂(英文名)	结构式	与主要染料中间体复配产生的色调*		
		A	B	C
4-甲基-5-(2-羟乙基)氨基苯酚 [4-Methyl-5-(2-hydroxyethyl) aminophenol]	HO, CH_3, $NHCH_2CH_2OH$	—	—	橙红
间苯二胺 (*m*-Phenylenediamine)	NH_2, NH_2	蓝	绿蓝	—
2,4-二氨基苯氧基乙醇 (2,4-Diamino phenoxyethanol)	NH_2, H_2N, OCH_2CHOH	紫蓝	—	深红
2,6-二氨基吡啶 (2,6-Diaminopyridine)	H_2N, N, NH_2	蓝	—	—
邻氨基苯酚 (*o*-Aminophenol)	OH, NH_2	暖棕	—	—

* A=对苯二胺，B=*N*,*N*-双(2-羟乙基)-对苯二胺，C=对氨基苯酚

(三) 在头发上颜色形成的机理

虽然，大量的文献报道了氧化染色和染料形成的机理，但迄今为止，还不很清楚。事实上，影响染发过程的因素是很多的，例如pH值对反应速度的影响，头发角蛋白的存在对反应定位的影响，反应混合物的复杂性(通常使用的中间体和偶合剂高达10种)，中间产物可能发生水解等，因此，实际上，不可能准确地预示某一化合物可能生成。在氧化染色工艺方面，经验因素仍然起着十分重要的作用，要配制性能优异、稳定性高、重现性好的染发剂是一项较困难的工作。

在头发上色调的形成是通过一系列氧化作用和偶合反应完成的。色调形成的机理可分为三个阶段。

1. 二亚胺(diimines)或醌亚胺(Quinoneimines)的形成

对位或邻位苯二胺在碱性H_2O_2作用下被氧化，生成二亚胺；对位或邻位氨基苯酚则生成醌亚胺[图4-5-2(a)和(b)]。一些类似结构的化合物也会发生相似的反应。

2. 二苯胺(diphenylamine)的形成

在图4－5－2(a)中，反应第一阶段生成二亚胺离子，容易与偶合剂(如间苯胺)的假负碳离子发生共轭加成反应，产生N取代的对苯二胺，换言之，产生一种不占用取代位置的二苯胺[图4－5－2(c)]。

能攻击氮原子在亚胺—NH位置加成的亲核化合物的结构不仅包括间位的偶合剂，而且包括未被氧化的对位染料中间体，它们也可起着亚胺类的偶合剂的作用，因而，使得最终形成的产品更加复杂。

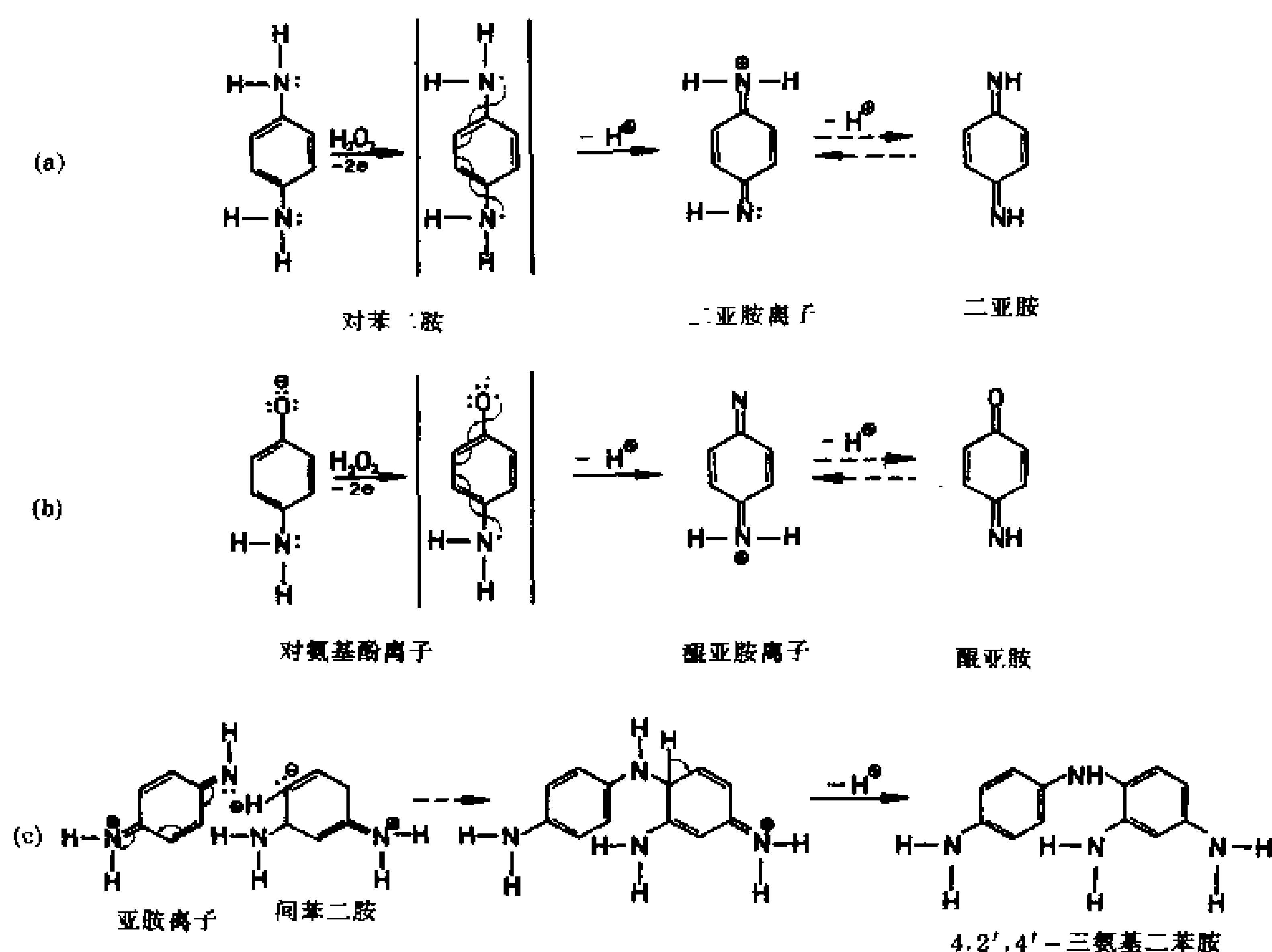


图 4－5－2　二亚胺、醌亚胺和4,2′,4′－三氨基二苯胺生成过程

3. 颜色的形成

由于大多数的氧化型染发剂是由5～7种起着染料中间体或偶合剂作用的化合物组成，因此，在一系列的反应中生成双核、三核和多核的靛染料，此外，也可认为，头发内的亲核基团可与靛染料通过其间的共价结合加合在一起。染料中间体和偶合剂会渗透进入头发，渗透作用受到头发纤维孔径的限制。由于缩合反应进行得较扩散快，故较大的缩合产品会滞留在头发内，不被香波洗去。

Corbett[9]和Casperson[10]等人总结了一些典型氧化型染料颜色形成的机理。

(1) 由对苯二胺和间苯二酚生成聚靛酚

在氧化型的染发剂中，在头发中原来不存在的染料中间体对苯二胺与偶合剂间苯二酚的氧化、偶合或缩合作用是构成染发色调的主要过程之一。过去一直认为对苯二胺形成

对位取代的三聚物Bandrowski碱是主要产物，但近年来，实验研究证实，在H_2O_2氧化对苯二胺的过程中它的生成缓慢，含量很低，它不是主要的产物。由于大多数氧化性染发剂都含有对苯二胺和间苯二酚，所以，三核和多核颜料形成起着重要的作用，见图4－5－3所示聚核靛酚形成的一些途径。

(2) 由对苯二胺和间苯二胺生成靛胺(Indamine)

除间苯二酚外，4－甲氧基间苯二酚也是一种重要的偶合剂，它可作为间苯二胺类偶合剂的代表。这类型的偶合剂与对苯二胺反应生成较稳定的蓝紫色2－氨基靛胺(图4－5－4)。

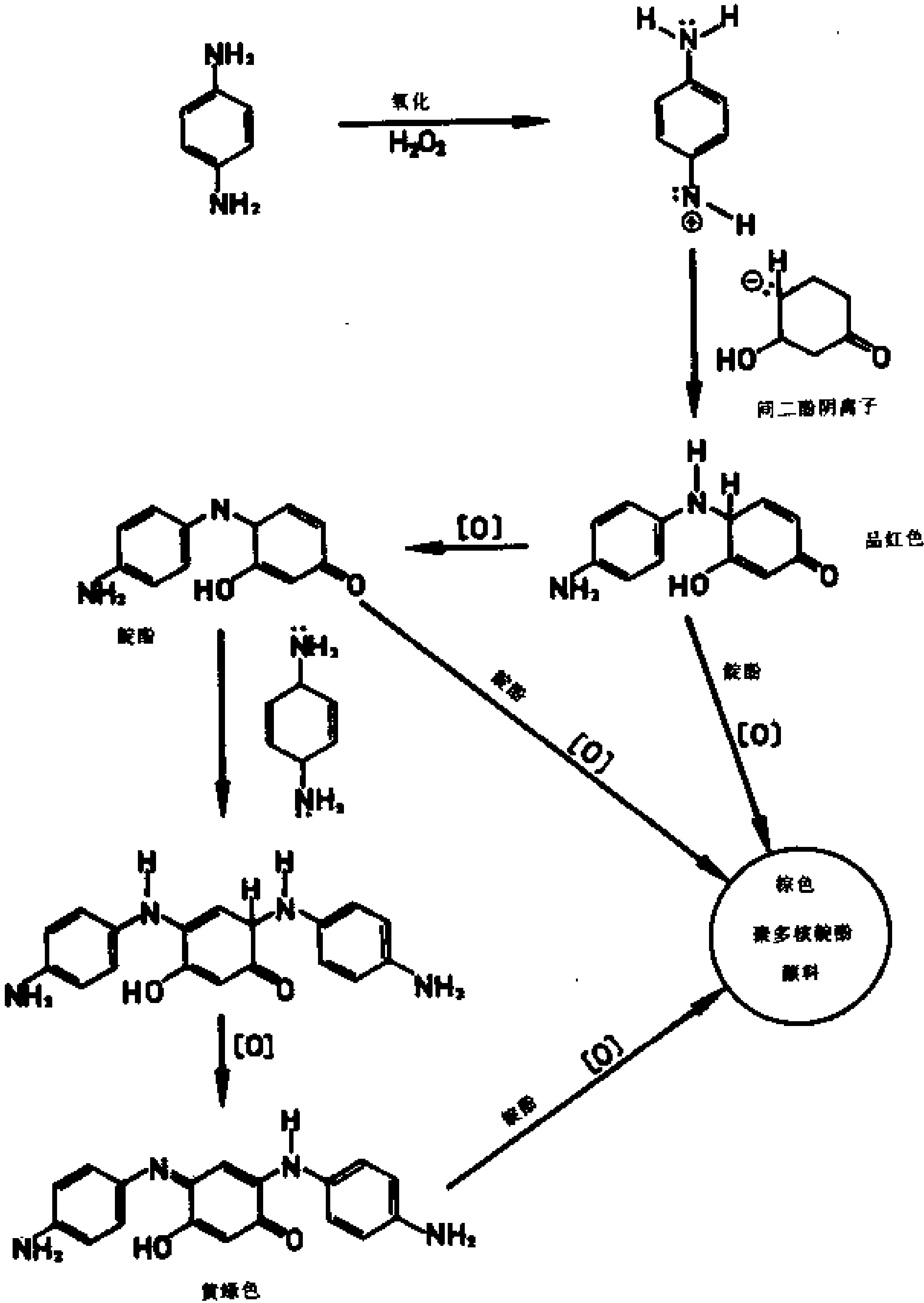


图 4－5－3 对苯二胺与间苯二酚生成多核靛酚的过程

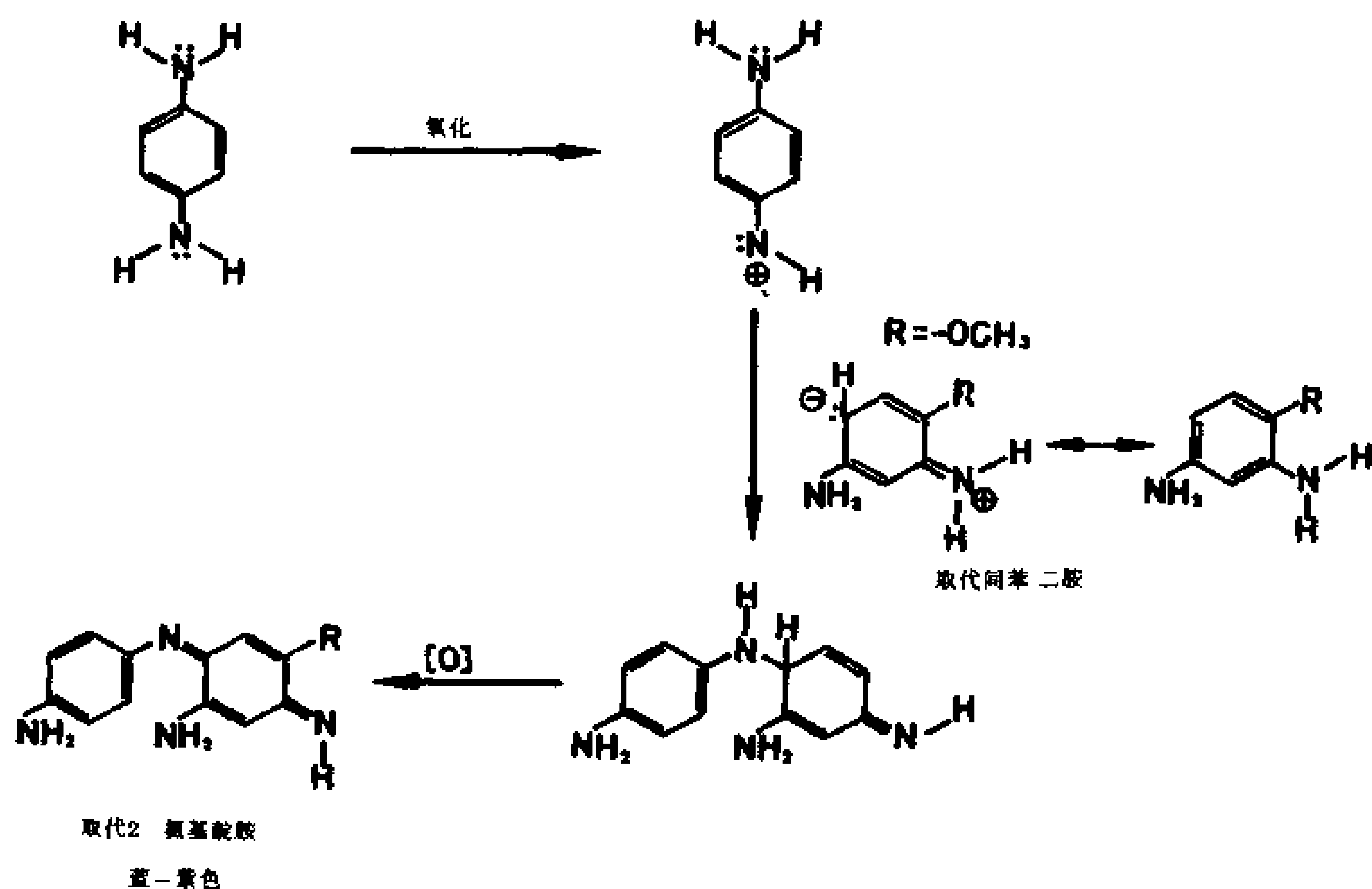


图 4-5-4 对苯二胺与取代间苯二胺生成取代2-氨基靛胺的过程

(3) 由对苯二胺和间氨基酚生成靛染料

间氨基酚与对苯二胺反应与上述两种反应过程相似(图4-5-5)。首先是对苯二胺被氧化生成亲电子的二亚胺离子,它再攻击酚基对位,反应生成2-氨基靛苯胺。

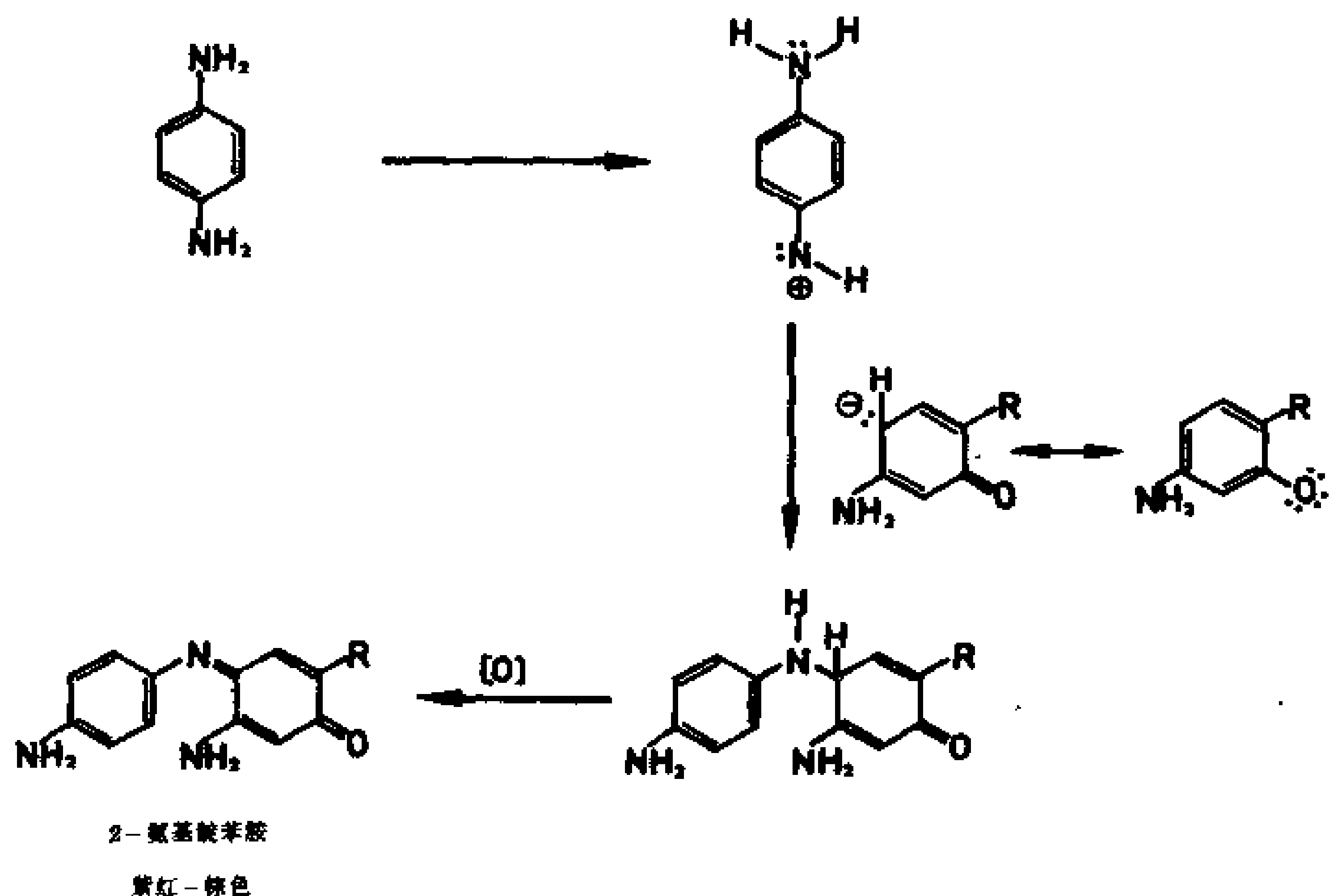


图 4-5-5 对苯二胺和间氨基酚生成2-氨基靛苯胺过程

(4) 对氨基酚与偶合剂的反应

对氨基酚也是较常用的染料中间体，它与间氨基酚或间苯二胺反应(图4－5－6)生成靛类染料。

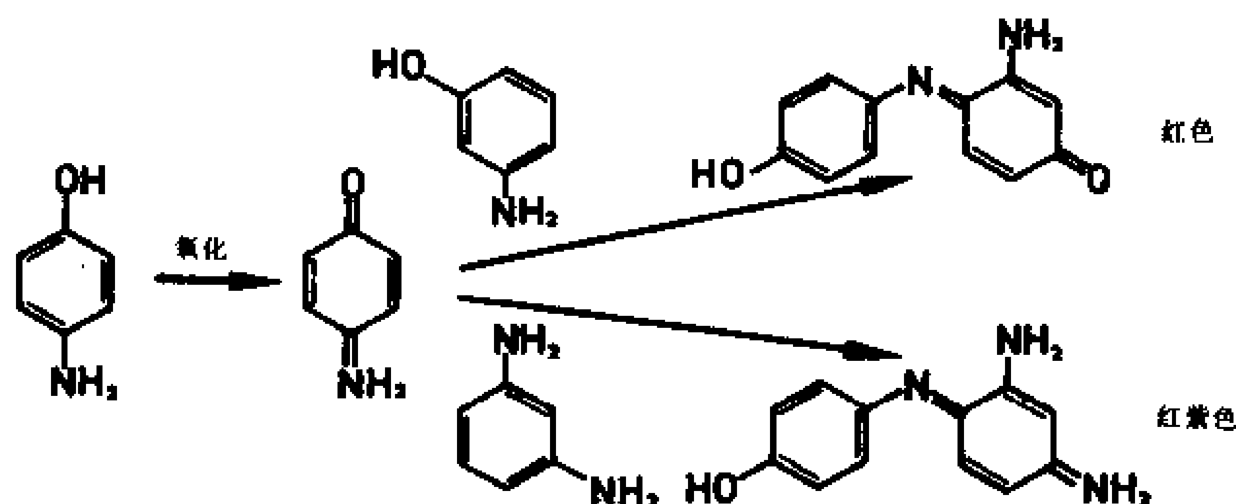


图 4－5－6 对氨基酚与偶合剂的反应

(5) *N,N*－双(2－羟乙基)－对苯二胺与偶合剂的反应

N,N－双(2－羟乙基)－对苯二胺与萘酚或间苯二胺反应，生成蓝色－蓝绿色染料(图4－5－7)。

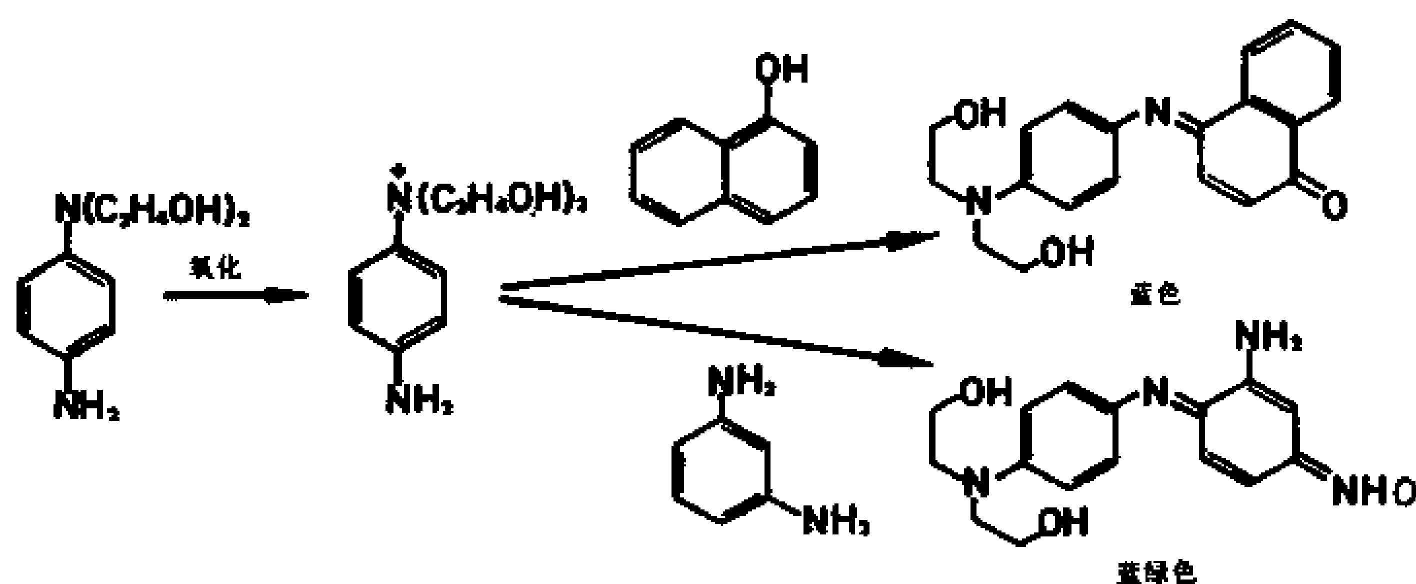


图 4－5－7 *N,N*－双(2－羟乙基)－对苯二胺与偶合剂反应

(四) 氧化性染料基的配方组成

如上所述，氧化性染料基在头发上形成颜色的机理是很复杂的，只根据组成的配比是较难准确地预言最终产品的色调的。一些染料基的配方组成还是以经验和实践为基础的，然而一些染料中间体对形成某种色调的作用和一些偶合剂对色调改进的作用也还是有一些规律的。一般情况下，以红、黄、蓝三种基本的色调，便可调配出各种各样的色调。表4－5－15～4－5－19所列的资料和数据可供配制氧化性染料基时参考，但应注意到染料中间体和偶合剂的纯度(特别是异构体的含量)对色调影响很大，此外，染发剂的基质组成(如溶剂或增加渗透制剂的存在)其pH值、氧化剂的浓度等对色调也有影响。

表 4-5-15　　　　　　　　氧化性染料基的建议组分[17]

化合物	黑色	淡褐棕色	暖棕色	红色	淡黄金色	金黄色	蓝灰色
对氨基二苯胺	×	×	×	—	×	×	×
对氨基二苯胺盐酸盐	—	—	—	—	—	—	×
对氨基二苯胺磺酸盐	×	×	—	—	×	—	×
2-氨基-5-羟基甲苯	—	×	×	×	×	×	—
5-氨基-2-羟基甲苯	—	×	×	×	×	×	—
2-氨基-4-硝基酚	—	—	×	×	—	×	—
4-氨基-2-硝基酚	—	—	—	×	—	×	—
邻氨基酚		×	×	×	×	×	—
间氨基酚	—	—	—	—	—	×	—
对氨基酚	—	×	×	×	×	×	—
对氨基酚盐酸盐	—	—	×	—	×	—	—
对氨基酚硫酸盐	—	—	—	—	—	×	—
2-氨基酚-4-磺酸	—	—	—	—	—	×	—
对甲基氨基酚硫酸盐	—	×	×	×	—	×	×
4-硝基-邻苯二胺	—	×	×	×	×	×	—
邻甲氧基苯胺	—	×	—	—	—	—	—
p,p'-二氨基二苯胺	×	×	—	—	—	—	×
p,p'-二氨基二苯胺磺酸盐	×	×	—	—	×	—	×
p,p'-二氨基二苯基甲烷	—	—	—	—	—	—	×
1,8-二氨基萘	×	—	—	—	—	—	×
2,4-二氨基酚	—	×	×	×	—	—	—
2,4-二氨基酚盐酸盐	×	×	—	—	—	—	—
2,5-二氨基酚-4-磺酸	×	—	×	—	—	×	—
3,4-二氨基甲苯	—	×	×	×	×	×	—
N,N-二甲基对苯二胺	—	×	—	—	—	—	—
4,6-二硝基-2-氨基酚	—	—	—	×	—	×	—
5-硝基-邻氨基酚	—	—	—	×	—	×	—
2-硝基-对氨基酚	—	—	—	×	—	×	—
间苯二胺	—	×	×	—		×	×
对苯二胺	×	×	×	×	×	×	×
对苯二胺盐酸盐	—	—	×	—	—	—	—
对苯二胺硫酸盐	—	—	×	—	×	—	—
间甲苯二胺	—	×	—	—	×	—	×
对甲苯二胺	×	×	×	—	×	—	×
对甲苯二胺硫酸盐	×	×	×	—	×	—	×
对甲基氨基酚硫酸盐	—	×	×	×	—	×	×

表 4-5-16　　氧化性染料的色调要素[17]

红　色	黄　色	蓝　色
硝基对苯二胺	邻氨基酚	(无单一化合物)
对氨基酚＋	5－硝基－2氨基酚	对苯二胺或2,5－甲苯二胺
间苯二胺	邻苯二胺	硫酸盐＋
间甲苯二胺	4－硝基－2－氨基酚	间苯二胺
2,4－二氨基苯甲醚	硝基间苯二酚	间甲苯二胺
1.5－萘二酚		4－甲氧基－6－甲基间苯二酚
α－萘酚		2,4－二氨基苯甲醚硫酸盐
		α－萘酚
		对氨基二苯胺＋
		邻氨基酚
		间苯二胺
		间甲苯二胺

表 4-5-17　　氧化性染料偶合剂对色调的改进[17]

化合物	黑色	淡褐棕色	暖棕色	红色	淡金黄色	金黄色	蓝灰色
2,4－二氨基苯甲醚	—	×	—	×	×	×	×
2,4－二氨基苯甲醚硫酸盐	—	—	—	—	—	—	×
2,4－二氨基酚	—	—	—	—	—	—	×
对苯二酚	—	—	×	×	—	×	—
间苯二胺	—	—	—	—	—	—	×
间苯三酚	—	—	—	—	×	×	—
邻苯二酚	—	—	—	×	—	—	×
1,2,3－苯三酚	—	×	×	×	—	×	×
间苯二酚	—	×	×	×	×	×	—
二甲苯酚	—	—	—	—	—	—	×
间甲苯二胺	—	—	—	—	—	—	×
羟基醌醇	—	—	—	—	×	×	—

表 4-5-18　　一些氧化性染料基配比组成[17]

染料中间体和偶合剂	黑色	深棕色	浅棕色	红褐色	金黄色	灰色
对苯二胺	2.7	0.8	0.56	0.08	0.15	0.15
对氨基酚	—	0.2	0.20	—	0.20	0.15
邻氨基酚	0.2	1.0	0.28	0.04	0.20	0.15
硝基－对苯二胺	—	—	0.04	0.40	0.04	—
2－硝基－4－氨基酚	—	—	—	0.40	—	—
2,4－二氨基苯甲醚硫酸盐	0.4	—	—	—	0.01	0.07
间苯二酚	0.5	1.6	0.80	0.10	1.00	0.80

表 4-5-19　一些氧化性染料基配比组成

染料中间体和偶合剂	深黑色	棕黑色	深灰棕色	深棕色
对苯二胺	23.50	15.00	3.50	10.00
间苯二酚	5.50		—	2.40
间氨基酚	0.95	—	0.55	1.65
2,4－二氨基酚硫酸盐	4.50	2.95	1.15	—
4－氯间苯二酚	6.50	2.95	4.40	6.65
N－苯基－对苯二胺	—	5.00	—	—
α－萘酚	—	—	—	1.00

注：如用于香波型染发膏时，该配比为1000ml产品的克数，可根据需要按比例调节颜色深浅

二、永久性染发剂配方组成

永久性染发剂的剂型有：乳液和膏体、凝胶、香波、粉末和气雾剂型等。永久性染发剂一般为双剂型，一种为氧化性染料基，另一种为氧化剂。氧化性染料基可以为膏体、凝胶、香波、粉末或气雾剂;氧化剂基质可以是溶液、膏体或粉末。染料基质和氧化剂基质的各种剂型的组合，构成各种不同类型的永久性染发剂。近年来，也出现空气氧化型的永久性染发剂和含过氧化氢微囊的单剂型永久性染发剂，单剂型粉末状的永久性染发剂也有流行。

目前，市售的永久性染发剂以双剂型为主，即膏状或凝胶状的染料基和氧化剂。单剂型粉末状染发粉也较方便，也占有一定的市场。近年来，焗油型空气氧化单剂永久染发剂开始在发廊里使用。各种类型永久性染发剂的配方组成不同，本节只介绍配方的一般组成，各种类型的配方可参看有关配方实例。

(一) 染料基质的配方组成

表4－5－20列出凝胶状或膏状染料基质的配方组成。

表 4-5-20　永久性染发剂染料基质的配方组成[5,9]

结构成分	主要功能	代表性原料	用量范围ω/%
染料中间体、偶合剂	着色作用	见表4－5－18～表4－5－19	0.1～4.0
胶凝脐、增稠剂	形成凝胶 粘度调节作用	油醇、乙氧基化脂肪醇、烷基醇酰胺、纯镁蒙脱土、羟乙基纤维素	0.5～5.0 (不同体系含量差别较大)
表面活性剂	渗透剂作用，染料分散作用，匀染作用，起泡作用，清洁作用	月桂醇硫酸酯钠盐、月桂醇醚硫酸酯钠盐、椰油酰胺丙基甜菜碱、乙氧基化脂肪醇	2.0～10.0
脂肪酸	溶剂作用，染料中间体，分散剂作用	油酸，油酸铵	2.0～5.0

续表

结构成分	主要功能	代表性原料	用量范围w/%
碱化剂	调节pH值	氢氧化铵、TEA、氨甲基丙醇	1.0～5.0 (pH8.5～10.5)
溶剂	溶解作用，增加染料中间剂扩散作用	乙醇、异丙醇、甘油、丙二醇、二甘醇－乙醚、乙二醇	2.0～10.0
调理剂	调理作用	羊毛脂衍生物、蛋白质、聚乙烯吡咯烷酮、PEG－脂肪胺	4.0～10.0
抗氧化剂	增加基质稳定性	亚硫酸钠、抗坏血酸钠	0.1～0.5
螯合剂	增加基质稳定性	EDTA	0.2～0.5
缓冲剂	调节pH值	柠檬酸、油酸	适量
氧化迟延剂	减慢中间体在头发中的氧化作用	1－苯基－3－甲基－5－吡唑啉酮	微量
香精	赋香	耐碱香精	0.1～0.3
水	溶剂	去离子水	加至100.0

1. 染料中间体和偶合剂

染料中间体和偶合剂的显色过程是很复杂的。它们的纯度对色调影响较大，在工艺上，混合均匀，充分溶解或分散是很重要的。配料后，要充分研磨(在干燥的氮气氛下)，并先配制成溶剂或分散液后，再与其他制剂混合，温度在60～65℃，不可长时间加热。近年来，国外已有配好色调、研细的各种颜色的染料基出售，配方时可直接使用或稍加改进调色后应用。

2. 胶凝剂和增稠剂

这类制剂的作用是形成凝胶或形成有一定粘度的膏体，其主要包括有油醇、乙氧基化脂肪醇、烷基醇酰胺、乙氧基化脂肪胺和乙氧基化脂肪胺油酸盐也可用于此目的。这类制剂是多功能的，起着增稠、加溶和稳泡的作用。对于含有月桂醇硫酸酯钠盐的水基染料基，纯的镁蒙脱土和羟乙基纤维素也是很好的增稠剂。

3. 表面活性剂

在染料基质中或多或少的都含有各种表面活性剂，包括非离子表面活性剂、阴离子和两性表面活性剂，以及它们的复配组合。它们起着渗透剂、染料分散剂、匀染剂、起泡剂和清洁剂的作用。现今，多数的染料基质为凝胶或半凝胶的粘稠的体系、表面活性剂作为凝胶基质的一部分。一些表面活性剂，如月桂醇醚硫酸酯钠盐、甜菜碱、乙氧基化的脂肪醇、壬基酚醚、乙氧基化脂肪酸酯等，当与脂肪醇、溶剂复配时，可形成凝胶和类凝胶的体系。一些表面活性剂，如壬基酚醚，可增加染料中间体和偶合剂的渗透作用。月桂醇醚硫酸酯钠盐有清洁和起泡的作用。烷基醇酰胺有稳泡、匀染和形成凝胶的作用，但也会减慢染料的扩散作用。多数表面活性剂都有加溶，分散和乳化的作用。表面活性剂的配伍是染

料基质的较重要的问题。

4. 脂肪酸

染料基质较多使用油酸，也可使用油酸铵。它们用作染料中间体、偶合剂和基质中其他制剂的溶剂和分散剂，以及基质的缓冲剂。与其他脂肪酸相比，它们对染料的扩散阻滞作用较小。

5. 碱化剂

大多数氧化型染发剂的pH值为8.5～10.5。染发剂需要较高的碱性的主要原因有两方面：首先是染料中间体氧化反应必须有较强碱性的条件下进行，其次是在碱性条件下，特别是使用氢氧化铵，会使头发溶胀和软化，这有利于染料中间体和偶合剂往发干内部扩散，可在较短的时间内得到较深色调的颜色。

最常用的碱化剂是氢氧化铵，其主要优点是效果好、价格便宜；其缺点是对皮肤有刺激作用、有较浓的氨气的气味。烷基醇胺类可用来代替氢氧化铵或与它复配使用。三乙醇胺与多元醇如山梨(糖)醇、甘油等复配使用，并与铵盐和游基氨复配成缓冲液，其pH为7～9，也可代替氢氧化铵，它刺激性较小，不会损伤头发。烷基醇胺类作碱化剂时，当染料基质与含H_2O_2的氧化剂基质混合时，会引起温度的升高。温度升高的程度与染料基质中染料中间体的浓度大致呈正比关系，染发时应考虑到这一因素。

6. 溶剂

溶剂的作用是使染料中间体和染料基质中其他与水不混溶的组分加溶。常用的溶剂包括低碳醇、乙二醇和乙二醇醚。乙醇和异丙醇使用最多，其他溶剂如甘油、丙二醇、乙二醇、山梨(糖)醇和二甘醇一乙醚也较常用。多元醇用量过大，会延缓头发上颜色的形成，因而它们也起着匀染剂的作用。乙醇和异丙醇可加速染料向头发内扩散。乙二醇、甘油、丙二醇和山梨(糖)醇也起着保湿剂的作用，使头发在染发过程保持湿润、不会变干。二甘醇一乙醚用量应较低(低于$w=5\%$)，以免对皮肤引起刺激作用。

7. 调理剂

永久性染发剂的染发过程是在较强碱性和过氧化氢存在的条件下进行的，这对头发的结构有一定程度的损伤。为了减少引起的损伤和使损伤复原，通常在染发基质中添加调理剂，如水溶性羊毛脂、水解角蛋白，烷基咪唑啉衍生物，还添加一些头发成膜剂，如PVP、PVP/VA、丙烯酸树脂等，以加强对头发的保护作用。

8. 抗氧化剂

在染发剂的生产过程和灌装过程中免不了与空气接触、在容器中也常常存在空间，而染料基质遇到空气会氧化。这种氧化作用很容易从基质颜色的变化看出来。大多数染料基质是浅金黄色或琥珀色透明的，在空气中氧化后表层颜色逐步加深。染料基质部分被氧化，使它在与氧化剂基质混合时中间体和偶合剂的有效浓度减少，直接影响染发效果。此外，永久性染发剂需要有一定的货架寿命(如1年)。要提高染发剂的货架寿命较为切实可行的方法是使用抗氧化剂。最常用的抗氧化剂是亚硫酸钠。亚硫酸钠在永久性染发剂中已使用多年，开始时，主要的目的是降低对苯二胺及其衍生物的毒性。当染料基质与氧化剂基质混合时，亚硫酸钠立即被氧化成硫酸钠，并对染料中间体的氧化过程影响较小。亚硫酸钠用量要恰当，主要是防止制造、灌装和贮存过程基质被空气氧化。一般用量不超过

质量分数为0.5%。用量过高，过氧化氢与亚硫酸钠发生氧化反应时会生热，使混合物温度升高。

抗坏血酸和异抗坏血酸及其盐也是较常用的抗氧化剂，用量范围w=0.1%～0.2%。此外，它们还起着氧化迟延剂的作用，使染料溶液延迟变黑的作用比亚硫酸钠和巯基乙酸盐强。

巯基乙酸盐也可用作染发剂的抗氧化剂，用量范围w=0.1%～1.0%，较多使用w=0.1%～0.2%。

2,3－二羟基萘与亚硫酸钠复配是一种较好的染发剂的抗氧化剂，建议用量2,3－二羟基萘w=0.1%～0.2%，亚硫酸钠w=0.5～1.0%。

9. 螯合剂

螯合剂的作用是使原料或生产过程中引入的重金属离子螯合，以防止在产品贮存过程中，重金属离子对染料中间体的自动氧化起加速或催化作用。主要使用的螯合剂是EDTA－钠盐，用量范围w=0.2%～0.5%。

10. 氧化迟延剂

当头发用染料基质和氧化剂基质的混合物处理时，头发开始溶胀，同时形成较大的染料分子。这些形成的染料分子的直径较大，不会渗透进入头发和使头发染色。只有染料中间体和偶合剂渗透进入头发内部后，才进行氧化，在发干内形成较大的染料分子，被封闭在发干内，这样才能使头发染色。因此，如果氧化作用发生太快，没有足够的染料中间体和偶合剂渗透扩散进入发干内部，则产生的色调较浅或不均匀。如果双剂型染发剂混合后，立即氧化变色，其染发效果是不会好的。一般在20～30min后氧化变色较合适，因而，需要控制氧化反应过程，添加小量的抗氧化剂和氧化迟延剂可达到这个目的。一些多羟基酚可起着抗氧化剂、氧化迟延剂和颜色改进剂的作用。文献上也有报道，使用1－苯基－3－甲基吡唑啉酮作为氧化迟延剂。

11. 香精

永久性染发剂可加香，也可不加香。由于大多数产品有较强氨气气味，通常加香进行掩盖。然而，产品涂于头发后，氨很快地逸出，显出香精的气味。使用的香精应能耐碱的作用，并在染发混合物涂于头发这段较短的时期内，过氧化氢对香精影响不大。香精应不含醛类，因为醛类能与氨基化合物反应，使香精气味改变和色调变化，特别是色调较浅、含染料中间体较低的产品，影响更大。

近年来，永久性染发剂逐步向多功能化发展，配方的改进包括如下两方面：

① 对染发剂主要性质的改进，包括贮存稳定性，使用方便，缩短染发时间，增加覆盖力、渗透性和定型作用，減少对皮肤的可能伤害，防止对头发偶然损伤。

② 赋予染发剂新的性质。这方而包括保护头发的结构，改善头发外观，使之更赋有天然光泽，消毒，去头皮，抗皮脂溢和除臭等，以及增添染发以外的其它功能，如改善成膜和调理性等，或添加紫外线吸收剂改善光稳定性。

(二) 氧化剂基质的配方组成

双剂型永久性染发剂另一组分是氧化剂基质，也可称为显色剂基质。其主要的功能成分是过氧化氢。它可配成水溶液，也可配制成膏状基质。单剂型永久性染发粉则采用一水

合过硼酸钠作为氧化剂。表4－5－21列出氧化剂基质的配方组成。

表 4-5-21　　永久性染发剂氧化剂基质组分

结构成分	主要功能	代表性原料	用量范围 w/%
氧化剂	氧化作用	H_2O_2(w=30%)或	13～20
		一水合过硼酸钠	9～12
赋形剂	基质	十六－十八醇、十六醇	2～8
乳化剂	乳化作用	十六－十八醇醚－6	
		十六－十八醇醚－25	3～6
稳定剂	稳定作用	8－羟基喹啉硫酸盐	0.1～0.3
酸度调节剂	调节pH值	磷酸	pH 3.6±0.1
螯合剂	螯合重金属离子	EDTA盐	0.1～0.3
精制水	溶剂	去离子水	适量

三、配方实例

(一) 染料基质配方

染料基质配方是指染料中间体和偶合剂混合物的基质组成。对上述的染料基有通用性，经试验后，略加调节可得到较好的效果。这类配方的配制方法和加料次序对产品的质量和效果影响较大，因而，也列出配制方法作为范例。

配方4－5－18　　膏状染料基质[6](质量分数/%)

1. 油酸	8.3	6. 聚氧乙烯烷基酚醚 (Natrosan ALB Ex Conc)	7.7
2. 异丙醇	8.3	7. EDTA	0.1
3. 氨水(28%)	3.6	8. 去离子水	60.1
4. 油醇	10.3		
5. 二甘醇一乙醚(Carbitol)	1.6		

配制方法：将1,2和7在室温下混合。将染料基和其他添加剂溶于4,5和6的混合物中，并加热至66℃，使之完全溶解。将染料溶液冷却至室温，然后将两种溶液混合均匀，最后将氢氧化铵加于最终产品，使其pH值～10。另一配制方法：将上述除氢氧化铵以外的制剂混合，加热至63～66℃，然后将染料基和其他添加剂加于其中，使之完全溶解，冷却至室温，最后加入氢氧化铵，使其pH值～10。

配方4－5－19　　油性香波染发基质[6](质量分数/%)

1. 油酸	10.2	7. 氨水(28%)中和油酸	适量
2. 异丙醇	8.0	8. 去离子水	19.9
3. 二甘醇一乙醚	2.3	9. 染料中间体和偶合剂基	适量
4. 丙二醇	1.2	10. 氨水(28%)(调节pH值)	pH9.2～9.6
5. 月桂醇硫酸酯钠盐	1.7	11. 去离子水	加至100.0
6. EDTA	0.1		

配制方法：将1～8制剂混合，制成溶液。将预先混合好的染料基9溶于加热至60～68℃的混合溶液中，冷至室温后，加入10，11，即可制得最终产物。一般染料基含有抗氧化剂。

配方4－5－20　　染料基质配方(质量份数)[4]

油酸	20.0	EDTA	0.5
油醇	15.0	亚硫酸钠	0.5
水溶性羊毛脂(Solulan 5)	3.0	氢氧化铵(w=28%)	10.0
丙二醇	12.0	去离子水	19.0
异丙醇	10.0		

配制方法：将染料基溶于丙二醇，并加热至60～65℃。将油酸与水溶性羊毛脂混合，并将染料溶液搅拌加于其中。将油醇溶于异丙醇，所得溶液加于上述混合物，再加入其余制剂，搅拌均匀即可。此配方与表4－5－18染料基配伍使用。

配方4－5－21　　染料基质配方(g/1000ml产品)

溶剂基	去离子水	508.0	基质相	油酸(冻点5°C)	43.0
	亚硫酸钠	4.5		二羟乙基豆油基胺二油酸盐	111.0
	EDTA－Na_4	3.0		聚乙二醇椰子油基胺(3EO)	40.0
	异抗坏血酸钠	2.0		十六－十八醇醚－2	100.0
	丙二醇	43.0		异丙醇(w=99%，无水)	63.0
染料基	参见表4－5－19用量		碱化剂	氢氧化铵(w=26%)	80.0

配制方法：将溶剂基组分混合，加热至60～65℃。在不断搅拌的条件下，将染料基加于溶剂基中。将预热至40℃的基质相加于上述溶液，然后再加入氢氧化铵，不断地搅拌20min，直至产品呈琥珀色透明凝胶状，调节pH为9.5～10.0。尽快灌装，防止在空气中氧化。

配方4－5－22　　染料基质配方[6](质量分数/%)

	1	2
异丙醇	7.5	—
PPG－2甲基醚	—	1.8
油酸	22	4
椰油基二乙醇酰胺	10	11
月桂醇醚硫酸酯钠盐(27%)	—	36
食盐	—	适量
去离子水	加至100.0	100.0
氢氧化铵(相对密度0.880)	6.6	2

(二) 氧化剂基质配方

配方 4-5-23　　氧化剂基质配方(膏状)(质量分数/%)

	1[**]	2[#]	3[#]
1. 十六～十八醇醚-7(流动点45～50℃)	6.5	3.25	—
2. 聚氧乙烯-7壬基酚醚(流动点0℃)	—	—	5.0
3. 8-羟基喹啉硫酸盐	0.1	0.10	0.1
4. 过氧化氢(35%)	17.0	17.00	17.0
5. 去离子水	76.4	79.65	77.9

* 1[#]—高粘度8～9Pa·s; 2[#]—中等粘度5Pa·s; 3[#]—低粘度2Pa·s

配制方法：将39.4g去离子水加热至85～90℃，在不断搅拌的情况下，将1或2加入，保温10～15min，然后冷却至40℃。在另一容器中，将余下的去离子水加热至40℃，将3加入，搅拌至完全溶解。慢慢地将3溶液加于1或2溶液中，继续搅拌，冷却至30～35℃。慢慢地将4加至上述混合物中，继续搅拌20min，用磷酸将pH值调节至3.6±0.1，即可灌装。上述的配方为三种不同粘度的配方，3号配方为乳液状。

(三) 永久性染发剂配方实例

配方4-5-24　　两步氧化型染发剂[18](质量分数/%)

染料中间体-偶合剂混合物:		氢氧化铵(25%)	10.50
油酸	15.00	去离子水	加至100.00
聚氧乙烯月桂醇醚	10.00	氧化剂基质:	
异丙醇	15.00	十六醇	4.00
2,5-二氨基甲苯硫酸盐	0.20	胆甾醇	0.10
4-氨基-3-甲基苯酚	1.20	月桂醇醚硫酸酯钠盐(250%)	1.00
2-氨基-3-甲基苯酚	1.10	过氧化氢(50%)	8.00
4,6-二硝基-2氨基苯酚(苦氨酸)	0.10	去离子水	86.90
亚硫酸钠	0.50	磷酸(调节pH值)	pH3.5

注：用于长发或发尾时，氧化剂基质pH值可调至1.5

配方4-5-25　　氧化型染发凝胶(染料基质)[19](质量分数/%)

椰油酰胺基丙基甜菜碱(30%)	12.00	氢氧化铵(25%)	7.20
C_{12-14}脂肪醇二乙二醇醚	12.00	亚硫酸钠	0.50
油酸	14.00	抗坏血酸	0.50
异丙醇	14.40	月桂醇硫酸酯钠盐	0.50
1,2-丙二醇	1.00	EDTA	0.50
2,5-二氨基甲苯硫酸盐	0.15	氯化铵	0.50
间苯二酚	0.50	水解蛋白(30%)	3.00
3-氨基苯酚	0.20	香精	0.20
2-氯-1,4-二氨基苯	0.15	去离子水	加至100.00
泛醇	0.30		

配方4-5-26　　含改性二甲基硅氧烷氧化型染发剂(染料基质)[20]
(质量分数/%)

硬脂酰氧改性的二甲基硅氧烷	3.00	2-辛基十二醇	1.70
对苯二胺	1.00	抗坏血酸	0.50
间苯二酚	1.00	丙二醇	7.40
二十二烷基三甲基氯化铵	1.30	氢氧化铵(调节pH值)	pH9.0
辛基十二烷基三甲基氯化铵	0.20	去离子水	加至100.00
十六-十八醇	4.00		

配方4-5-27　　氧化型染发剂(染料基质,红棕色)[21](质量分数/%)

2,5-二氨基硝基苯	0.30	聚氧乙烯壬基酚醚	1.00
4-羟基-5-乙氧基吲哚	0.30	乙二醇单丁醚	9.50
对苯二胺	0.40	焦亚硫酸钠($Na_2S_2O_5$)	0.45
1-甲基-2-羟基-4-氨基苯	0.10	EDTA-Na_2	适量
月桂醇硫酸酯钠盐	4.20	去离子水	加至100.00

注: 使用时1体积基质与20体积(6%)H_2O_2溶液(6%)混合,混合物pH值为6.3

配方4-5-28　　凝胶型染发剂[22](质量分数/%)

6-十八碳(烯)酸	1.50	*染料溶液	
丙二醇	2.15	间苯二酚	0.0825
月桂醇醚硫酸酯钠盐(25%)	4.00	对甲苯二胺	0.2607
椰油酰胺丙基甜菜碱	3.00	对氨基苯酚	0.0662
乙氧基化椰油脂基胺	2.00	4-氯间苯二酚	0.0545
N,N-双(2-棕榈-硬脂酰氧乙基)氨基乙醇	5.40	1,3-双(2,4-二氨基酚氧)丙烷盐酸盐	0.0038
香精	0.20	2,4-二氯-3-氨基苯酚	0.0470
染料溶液*	7.00	氢氧化铵(25%)	0.40
氢氧化铵,调节pH值	pH10	去离子水	加至7.00
去离子水	加至100.00		

* 使用时将基质与染料溶液1∶1混合,形成凝胶,再与含H_2O_2氧化剂基质混合后使用

配方4-5-29　　含有银－沸石的染发剂[33]（质量分数/%）

组分1	对苯二胺	1.00		吐温－80	1.00
	丙二醇	10.00		十六醇	1.00
	氢氧化铵(25%)	12.00		去离子水	加至100.00
	亚硫酸钠	1.20	组分2	银－沸石	20.00
	丁二醇	10.00		金缕梅提取液	80.00
	油酸	25.00			

注：双剂型氧化染发剂，组分1为染料中间体，组分2为银－沸石和含有1,2,3－苯三酚的金缕梅提取液，银－沸石可催化氧化。对头发损伤少，对皮肤不刺激，不会引起致突变反应

配方4-5-30　　永久性染发剂[24]（质量分数/%）

染料基质	对苯二胺	1.00		氢氧化铵(调节pH值)	pH 10
	丙二醇	10.00		去离子水	加至100.00
	EDTA－Na_4	0.30	氧化剂	过氧化氢(30%)	6.00
	亚硫酸钠	0.50		去离子水	加至100.00
	松香酸	1.00			

配方4-5-31　　不刺激皮肤的染发剂[25]（质量分数/%）

染料基质	对苯二胺	2.00		去离子水	加至100.00
	间苯二酚	1.00	氧化剂溶液	过氧化氢(35%)	15.00
	十六醇醚－15	3.00		EDTA－Na_4	0.50
	十六－十八醇	8.00		十六醇	2.00
	白矿油	2.00		月桂醇硫酸酯钠盐	0.50
	谷胱甘肽	0.20		*N*－乙酰基对乙氧苯胺(Phenacetin)	0.10
	氢氧化铵(调节pH值)	pH9.5		去离子水	加至100.00

配方4-5-32　　单剂永久性染发粉（质量分数/%）

	凝胶型	香波型
染料基	36.2	36.2
羟乙基纤维素(干粉)	52.2	—
羟乙基纤维素、月桂醇硫酸酯钠盐(干粉)	—	52.2
碳酸钠(无水)	适量	适量
一水合过硼酸钠(干燥)	11.6	11.6

注：使用时6g染发粉，用50ml水调制后使用

配方4-5-33　　单剂永久性染发粉（质量分数/%）

对苯二胺	7.0	一水合过硼酸钠	2.0
对甲苯二胺	5.0	EDTA－Na_4	0.5
对氨基二苯胺	3.0	甲基纤维素	82.5

配方4-5-34　　微囊化氧化型染发粉(质量份数/g)[6]

对甲苯二胺硫酸盐微囊(有效物:0.850g)	1.005	甲基纤维素	0.150
间苯二酚	0.260	碳酸钠微囊(有效物:11.700g)	14.150
间氨基苯酚微囊(有效物:0.020g)	0.024	氯化铵微囊(有效物:6.500g)	7.850
间甲苯二胺微囊(有效物:0.010g)	0.012	硬脂酸钠	1.000
聚丙烯酸(低粘度)	6.500	脲素-过氧化氢微囊(H_2O_2含量:2.80g)	9.870

注: 微囊包覆材料为醋酸纤维素邻苯二甲酸酯

第五节　渐进式染发剂

渐进式染发剂(Progressive coloring system)是经多次使用后使头发着色，当达到所需色调后，色调持久性与永久性染发剂相近。渐进式染发剂有空气氧化染发剂和金属染发剂。如乙酸铅染发剂尽管是较古老的染发剂体系，但至今还有一定的市场，1993年仍占美国男士染发剂销售额的23%。这类染发剂的特点是不使用过氧化氢，碱性较弱，对头发损伤较小;其缺点是需多次使用，不能即时见效。

一、空气氧化染发剂

空气氧化染发剂(Air oxidation dyes)也称为自氧化染发剂(Self-oxidizing dyes)。这类染发剂原先主要是男士使用，由于色调范围的限制，发展较慢。近年来，染料中间体也有了发展，妇女开始流行焗发，染发焗油开始采用这类染发剂。它在较高的温度下，有加快氧化作用，可获得较好的染发效果。

这类染发剂包括使用自氧化染料，如氨基或羟基三取代苯化合物，这些化合物在空气存在时，会被氧化产生显色的化合物。原先使用的这类化合物由于其不稳定性，使用受到一定限制。现今，使用气雾剂或管装包装可减少使用前的氧化作用。这类化合物主要包括多氨基、多羟基和氨基羟基取代苯、喹啉、吡啶及其衍生物(表4-5-22)。

表 4-5-22　　空气氧化染发剂使用的化合物[5]

化合物	pH值	在头发上颜色
6-硝基-2,4-二氨基苯酚盐酸盐	8.8	红棕
2,4,6-三氨基苯酚三盐酸盐	7.0	绿金黄
2,5-二氨基苯酚盐酸盐	6.1	红紫灰
6-羟基-1,2,4-三氨基苯盐酸盐	6.9	棕
3,4-二氨基苯酚盐酸盐	9.4	棕
2,5-二氨基氢醌	7.0	蓝灰
2,5-二氨基苯甲醚	9.0	灰蓝
2,5-二氨基苯酚二盐酸盐	5.0	蓝紫
4-*N*-二甲基氨基儿茶酚溴化物	7.0	亮绿
4-甲氧基-邻苯二胺	7.0	金黄
2,4,6-三羟基苯胺盐酸盐	6.4	棕

续表

化合物	pH值	在头发上颜色
5－氨基－1,2,3－三羟基苯	6.3	棕
4－*N,N*－二乙氨基－2－氨基苯酚	7.0	栗紫
1,2,4,5,－四氨基苯盐酸盐	7.2	棕
2－氨基－1,5－二羟基萘盐酸盐	9.0	棕黑
2－氨基－1,6－二羟基萘盐酸盐	9.5	黑
1,4－二氨基－2－羟基萘	—①	蓝
4－氨基－1,2－二羟基萘	—	橙
1,2,4－三羟基苯	—②	黑
5－羟基－6,8 二氨基喹啉	—	棕
2,3,6－三氨基吡啶	—	绿
2,3,4－三羟基吡啶	—	靛蓝

注: ①原文未注明使用pH值

② 该化合物在隔绝空气情况下,其水溶液与一定量氨水反应五天后,再用于头发上

配方4－5－35　　空气氧化染发剂(浓红紫灰色)[5](质量分数/%)

2,5－二氨基苯酚盐酸盐	2.0	香精	0.1
月桂醇硫酸酯三乙醇胺盐	20.0	去离子水	加至100.0
椰油基二乙醇酰胺	5.0	pH值为6.1	
乙二醇单硬脂酸酯	3.0		

配方4－5－36　　空气氧化染发剂(棕黑色)[5](质量分数/%)

组分A	2－氨基－1,5－二羟基萘盐酸盐	0.5		羊毛醇	5.0
	亚硫酸钠	0.5		白矿油	10.0
	去离子水	19.0		去离子水	40.0
组分B	十六－十八醇	13.5	组分C	氢氧化铵(调节pH)	pH9.0
	脂肪醇硫酸酯钠盐	1.5		去离子水	加至100.0

配方4－5－37　　空气氧化染发剂[26](质量分数/%)

乙醇	25.00	香精	0.20
2,5－二乙基吡咯	1.00	去离子水	加至100.00
羟乙基纤维素	0.20		

配方4－5－38　　染发/调理香波(中等金黄色)[27](质量分数/%)

$C_{12\sim18}$脂肪醇	10.50	间苯二酚	0.15
月桂醇醚硫酸酯钠盐	5.00	对甲代苯二胺硫酸盐	0.21
椰油脂基二甲基氨甜菜碱	3.00	EDTA－Na_4	0.20
阳离子羟乙基纤维素(JR－400)	1.00	亚硫酸钠	1.00
α－萘酚	0.04	氢氧化铵(25%)	6.00
1,3－双(2,4－二氨基酚氧)－丙烷	0.01	去离子水	加至100.00

二、金属染发剂

金属染发剂中，铅的化合物应用最广泛，有时也使用银、铜、铁、镍和钴等，偶尔也有使用铋。目前，乙酸铅是唯一被美国FDA批准染发剂使用的金属化合物。银和铁也有较多的应用。在正常的条件下使用，含铅的溶液是无毒的。主要是避免通过食物和手的沾污而摄入体内。

铅化合物使头发染色的机理还不清楚，但一般认为角蛋白中的硫金属盐类反应形成硫化物或角蛋白将金属盐还原形成金属氧化物，由形成的硫化物和氧化物产生颜色;有人认为产生铅－硫－角蛋白的络合物，颜色由黄至棕色。其反应物主要沉积在发干的表面，只有很少渗入头发内。金属染料的主要缺点是染发色泽具较暗淡的金属外观，且使头发变脆、烫发的效率变低;其优点是使用方便，结合梳头时使用，不会由于H_2O_2的存在对头发造成损害。在开始时，每天梳头时使用。到达所需色调后，一或二周使用一次，即可保持头发色调。开始时，每周洗一次头，到达所需色调后即可按日常习惯洗头。

乙酸铅染发剂有溶液和乳液两种形式(表4－5－23)。

表 4-5-23　　乙酸铅染发剂配方组成

液体:		O/W乳液:	
乙酸铅、沉淀硫	金属染料	乙酸铅、沉淀硫	金属染料
甘油、丙二醇	保湿剂	甘油、丙二醇	保湿剂
乙醇	溶剂	十六－十八醇、十六－十八醇醚	乳化剂
壬基酚醚－9	表面活性剂	羊毛脂、白矿油、白蜡	润滑剂
对羟基苯甲酸甲酯和丙酯	防腐剂	对羟基苯酸甲酯和丙酯	防腐剂

配方4-5-39　　乙酸铅染发液[5](质量分数/%)

	1	2
乙酸铅	0.8	1.0
沉淀硫磺	1.0	—
硫代硫酸钠		2.0
甘油	3.0	4.8
乙醇	6.0	4.5
氯化钠	0.6	—
防腐剂	适量	适量
去离子水	加至100.0	加至100.0

配方4-5-40　　渐进式染发剂[28](质量分数/%)

乙酸铁	0.40	十六醇	5.00
儿茶酚	0.50	蜂蜡	5.00
胶体硫	0.20	凡士林	15.00
甘油	6.00	白矿油	7.50

续表

聚氧乙烯十六醇醚	9.00	乙酸	0.50
失水山梨醇硬脂酸酯	3.30	香精	0.50
无水亚硫酸钠	0.20	去离子水	加至100.00

配方4-5-41　　渐进式染发液[29](质量分数/%)

乙酸铅	0.30	月桂基两性甘氨酸钠(30%)	5.00
甘油	5.00	单乙醇胺	0.50
硫代硫酸钠	2.00	去离子水	加至100.00

配方4-5-42　　含铁盐染发剂[30](质量分数/%)

组分1　硫代硫酸钠	1.50	去离子水	加至100.00
亚硫酸钠	1.50	组分2　硫酸亚铁	10.00
2-(2-喹啉)-1,3-二氢化茚二磺酸二钠	0.80	1,2,3-苯三酚	2.00
		葡萄糖	1.00
单乙醇胺	5.00	去离子水	加至100.00
羟乙基纤维素	0.50		

配方4-5-43　　直接染发剂[31](质量分数/%)

氯化银	0.80	1-薄荷醇	0.20
氢氧化铵(28%)	2.80	间苯二酚	0.10
羟基胺盐酸盐	0.10	叶绿素铁	0.50
乙氧基化蓖麻油	1.00	乙醇	4.00
香精	0.30	去离子水	加至100.00

第六节　其他类型染发剂

其他类型的染发剂包括天然植物染发剂、非氧化型染发剂、以二羟苯基丙氨酸(DOPA)为基础模拟黑色素生成过程的染发剂。

一、天然植物染发剂

天然植物染发剂是最古老的染发剂，在古埃及第Ⅲ王朝已开始应用，当时最流行的是指甲花染发。虽然天然植物染发剂应用最早，近年也受到回归大自然的潮流的影响，一些公司也力图推出一些这类的染发产品，但成效甚微。天然植物染发剂主要的优点是刺激作用较低，被一些人认为是较安全，但它的一些缺点，如原料来源不稳定，色调范围和性能都不能满足需要，安全使用方面仍然存在问题，商品化存在较大的困难。近年来，市场虽有这类产品出售、专利文献也有报道，但日渐不为人们所重视。

(一) 指甲花(Henna)

指甲花是现今还使用的主要植物染发剂。主要使用的是开花前采摘的叶，制成干粉状叶末。在染发时，将叶末和热水用柠檬酸或己二酸酸化，调节pH约5.5，然后涂于湿发上，保持5～60min，再用香波、润丝处理、吹干头发。

指甲花染发的主要有效成分是2－羟基－1，4－萘醌(lawsone)，它溶于热水和酸性溶液，与角蛋白亲合性较好，其色调为棕红色。指甲花染料不会产生一次性刺激和致敏，没有局部和系统毒性。染在指甲和手上，较难洗掉，使用时对手和接近头发的皮肤应作适当的保护。

(二) 春黄菊(Chamomile)

染发制品使用春黄菊有两种：白花春黄菊和田菊。利用其磨碎的花浆水提取物，将2份提取物与1～2份高岭土混成浆状物，涂于头发上，保持15～60min，再冲洗干净。其色调为铬黄色。

春黄菊染发的主要有效成分是1，3，4－三羟基黄酮。春黄菊也用于亮发润丝制品，它含有甘菊环(即薁)使头发发亮。

(三) 蓝靛(Indigo)

一些豌豆类的植物，如菘蓝的干粉叶末与指甲花末混合可用作染发剂。主要有效成分为蓝靛。现今已很少应用。

(四) 木类提取物

木类的提取物，包括木纤维、树皮和一些树的果实的煎(煮)物(表4－5－24)

表 4-5-24　　一些染发用木类提取物

名　称	来　源	主要有效成分	色　调
巴西木 (Brazilwood)	苏木 (Caesalpinia brasiliensis)	巴西红木精 $C_{16}H_{14}O_5$	黄色
儿茶 (Catechu)	儿茶 Ouroparia gambir (黄色) Acacia catechu (棕至黑色)	儿茶素$C_{15}H_{14}O_6 \cdot 4H_2O$ 焦儿茶酚$C_6H_6O_2$	两种混合 可得金黄 至黑色
黄颜木 (Fustic)	黄桑 (Morus tinctoria)	2′，3，4′，5，7－五羟基黄酮， $C_{15}H_{10}O_7$ 桑单宁酸$C_{13}H_{10}O_6 \cdot H_2O$	黄至棕色
净苏木 (Logwood)	洋苏木 (Hamatoxylon campechianum)	苏木精(紫) (即羟基巴西红木红) $C_{16}H_{14}O_6 \cdot 3H_2O$	红至黑色
五倍子 (Nutgall)	白橡树的叶、细枝或其他组织病态分泌物	焦棓酚	棕色
栎皮粉 (Quercitron)	橡树内皮 (Quercus tinctoria)	3,3′，4′，5，7－五羟基黄酮 $C_{15}H_{10}O_6$ 3－L－鼠李糖苷 系草花粉糖苷， $C_{21}H_{20}O_{11}$	深棕色
胡桃 (Walnut)	胡桃树叶、绿色壳皮	5－羟基萘醌 $C_{10}H_6O_3$	棕色

除上述几种植物染发剂外，还有大黄(Rhubarb)和鼠尾草(Sage)。大黄主要含1,8－二羟基－3－甲基蒽醌(大黄酚)，呈金黄色。

配方4－5－44　　使灰发变黑的染发剂[32](质量分数/%)

羟高铁血红素	0.400	抗坏血酸钠	0.050
β－甘草亭酸	0.200	加溶硫磺	0.100
对羟基苯甲酸丙酯	0.200	三氯羟基二苯基	0.050
聚氧乙烯化羊毛脂	1.500	春黄菊提取物	1.000
1,3－丁二醇	2.000	鼠尾草提取物	1.000
聚氧乙烯十六醇醚	1.500	芦荟提取物	1.000
叶绿素铜钠	0.005	去离子水	加至100.00

二、仿天然过程的染发剂[33]

近年来，随着对天然黑色素沉积过程研究的深入，开始模仿黑色素生成过程的染发制品的开发研究也不断地发展。在国外，黑色素已商品化，一种是由天然原料提取的黑色素，市售的产品为不溶于水的粉末或水分散液；另一种是由相应的黑色素前体合成，稍溶于水。两者在化妆品中应用范围较小，如美国FDA批准可用作防晒剂(作为一种新药物)和睫毛油。

黑色素用于染发剂也作过评估。一般来说，现今市售的黑色素对头发的亲合作用较低，它覆盖在头发的表面，当擦洗和用香波清洗时，很容易除去，只适用于暂时性染发剂，且价格也较昂贵，应用受到限制。

迄今为止，仿天然过程的染发剂主要是利用黑色素的前体5,6－二羟基吲哚(DHI)或3,4－二羟基苯丙氨酸(DOPA，即多巴酸)氧化聚合生成黑色素的过程(第三篇第一章图3－1－4)。

几年前，已有人提出将DHI氧化聚合反应生成的黑色素用于染发过程。由于染发过程较难控制，DHI需经多步合成制得，产率低，原料价格较高，制备和配方过程易形成黑色素，染发效果不佳，只有灰色至冷棕色的色调，不能满足需要，所以，一般只用作灰发的覆盖剂，应用范围有限。

近年来，以DOPA为原料的染发剂开始发展，展示了较好的前景[34]。DOPA是在黑色素合成途径中较DHI早的前体，DOPA必须经历氧化环化作用形成多巴色素，接着重排生成DHI。使用大多数常用的氧化剂时，不生成DHI或产率极低。反应机理研究证明，如果采用合适的氧化剂和反应条件，可准确地模仿黑色素生成的天然过程。反应保持足够的温和，在黑色素前体未被氧化产生黑色素以前，应渗透进入发干。

亚铁氰化钾是一种安全、价廉的氧化剂。在适当的条件下，DHI的产率可达65%～70%，该浓度适用于较深色的永久性染发剂。产物含有5,6－二羟基吲哚羧酸(DHICA)低聚体和其它黑色素前体，这比单独使用DHI更接近天然过程。由于DHI是在反应过程中产生的，生成后马上转变为黑色素，所以，不存在DHI的稳定性问题。

在染发时，DOPA先与亚铁氰化钾混合，使之生成DHI，一般需要几分钟，然后施于头发上，15～20min后，DHI被吸收，产生暖棕色的色调。另一方法是直接用DOPA和亚铁氰

化钾溶液涂于头发上，进行氧化处理，几分钟后显出深棕色调。DOPA产生的色调较为暖色调(偏红)，因而，常与一些亲核试剂，如酚类的偶合剂和芳香胺，以及带胺基的半永久性染料复配使用，改善色调。实际上，这类仿生的染发剂的发展还是较初步的，但前景是很好的，有待进一步发展。

还有一类仿生过程的染发剂是利用一些试剂使黑色素活化，延缓灰发的生成。专利文献[35]报道，利用7－十九碳烯酸和8－二十碳烯酸及其低碳烷基酯、一系列噻唑啉衍生物可防止或延缓灰发的形成。据报道，60μmol/L浓度的皮下注射就有效。7－十九碳烯酸使黑色素B_{16}细胞活化，产生201％黑色素(对比样品为100％)。

配方4－5－45　　**灰发延缓剂**[35](质量分数/％)

霍霍巴油	20.00	香精	适量
貂油	20.00	角鲨烷	加至100.00
7－十九碳烯酸	1.00		

三、非氧化型染发剂

近年来，一些化妆品公司致力于发展对头发损害较少的非氧化型染发剂，但由于染料的限制，色调范围较窄，成效较小。

配方4－5－46　　**两步非氧化型染发剂**(金色)[36](质量分数/％)

第一剂	2－羟基－1,4－萘醌	0.50	羟乙基纤维素	1.00
	角豆树胶(Carob gum)	3.00	硬脂基三甲基氯化铵	2.00
	柠檬酸	4.00	三乙醇胺	0.75
	奶粉	加至100.00	酒石酸	0.30
第二剂	5,6－二羟基吲哚	0.50	防腐剂	适量
	乙醇	10.00	去离子水	加至100.00

注：将第一剂用3倍质量的水稀释，涂于头发，保持30min，然后涂上第二剂，保持10min，用水清洗即可。

配方4－5－47　　**染发剂**[37](质量分数/％)

二氨基马来腈	1.00	香精	0.01
丙二醇	2.00	去离子水	加至100.00
甘油	10.00	氢氧化钠(调节pH值)	pH7

第七节　头发漂白剂

头发漂白剂(Hair bleackes)是一种使头发颜色漂白或变浅的制品。主要是以美容化妆为目的。它有两方面的作用：一方面使头发的颜色比天然色调浅；另一方面为了改变头发的色调，先使头发色调变淡，然后染上所需的色调。经常是在发廊中，由专业美容师进行，家用时应注意使用的安全性。

一、头发漂白过程的物理和化学变化

头发的颜色主要是由于黑色素以分立深色质粒分布于头发皮质内形成的。表皮层一般不含色素，并且是半透明的。头发漂白过程是黑色素在氧化剂作用下发生不可逆的物理化学变化，形成浅色的化合物。文献报道[8]过黑色素光化学降解和氧化的过程(图4-5-8)，实际过程更为复杂。

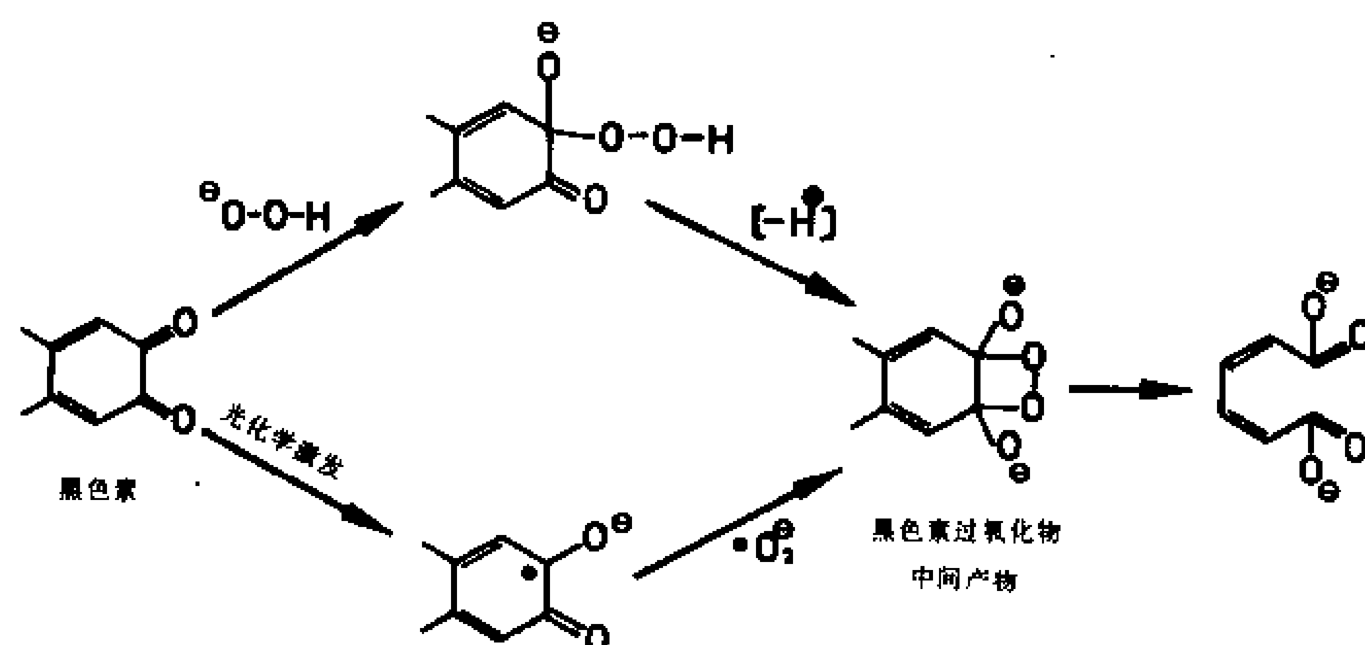


图 4-5-8 黑色素降解的可能机理

在氧化剂和碱的作用下，除了黑色素被破坏产生降解外，头发的角蛋白链间的键也会受到破坏，造成头发的损伤。头发变得粗糙，变为类草样，湿强度下降，在碱中溶解度增加，吸湿性增加，对染料亲合力改变。从头发的结构角度看，氧化剂作用使头发角蛋白上的胱氨酸转变为半胱氨酸。一般漂白剂可使高达45%的二硫键被破坏，被漂白的头发的湿纤维强度随二硫键的减少而下降。

漂白头发的电子显微镜研究表明，黑色素的破坏主要局限于皮质的上表面，对于位于较深的部位，颜料粒子只有反复的漂白后才能受到影响，因此，在漂白过程中头发的颜色是逐渐变化的。黑色和棕色头发漂白过程中的颜色变化如下:

黑色或棕色→红棕色→深红褐色→浅红褐色→红亚麻色→金亚麻色→浅亚麻色

灰黄色或淡褐色的头发较易漂白，一般有如下的变色过程:

灰棕色→金棕色→金亚麻色→浅亚麻色

二、头发漂白剂的配方组成和配方实例

头发漂白剂包括水剂、乳液、膏剂和粉剂。水剂配方主要含过氧化氢、稳定剂和酸度调节剂。乳液和膏体配方主要含过氧化氢、稳定剂和赋形剂(包括如脂肪醇和乳化剂)。粉剂配方主要含过硫酸钾或铵、过硼酸钠、填充剂、增稠剂和表面活性剂等，其成分与永久性染发剂的氧化剂基质相近。

配方4-5-48　　过氧化氢头发漂白液(质量分数/%)

过氧化氢(35%)	19.20	*N*-乙酰基对乙氧苯胺(非那西汀)	0.05
去离子水	80.75	磷酸(10%)(调节pH值)	pH3.5～4.0

配方4-5-49　　双液式漂白液(质量分数/%)

A液　过氧化氢(20%)	98.6	B液　氢氧化铵(28%)	4.5
酒石酸	0.8	表面活性剂(如铵皂)	3.0
锡酸钠	0.6	去离子水	92.5

配方4-5-50　　过氧化氢头发漂白膏(质量分数/%)

	乳液	膏体
十六醇	2.50	10.00
硬脂酸单甘酯、PEG-100硬脂酸酯	2.50	2.50
去离子水	77.86	70.36
过氧化氢(35%)	17.14	17.14
磷酸(10%)(调节pH值)	pH3.5~4.0	pH3.5~4.0

配方4-5-51　　头发漂白剂基质(质量分数/%)

氢氧化铵(28%)	9.00	异丙醇	15.00
丙二醇	15.00	灰色染料(Irgalan Gray BL)	0.10
油醇	40.00	EDTA-Na₄	0.55
硬脂胺	20.00		

配方4-5-52　　头发漂白粉(质量分数/%)

	1	2
过硫酸铵	3.0	—
过硫酸钾	—	8.0
酒石酸氢钾	3.0	—
草酸氢钾	—	8.0
碳酸钠	3.0	13.0
表面活性剂	1.0	1.0
增稠剂	5.0	—
氢氧化镁或氢氧化铝	加至100.0	加至100.0

注：使用时1份粉末与10~40体积(6%)过氧化氢溶液混合成浆状物使用

配方4-5-53　　头发漂白粉(质量分数/%)

	1	2	3	4	5
过硫酸钠	38.0	19.0	23.5	19.5	19.5
皂基	—	—	8.6	—	2.0
碳酸铵	2.3	3.5	—	2.8	2.9
碳酸钠-过氧化氢	—	—	—	2.4	3.6
碳酸镁	27.0	43.0	64.9	51.0	50.0
月桂醇硫酸酯钠盐	2.7	0.5	—	0.6	—
粘土	30.0	34.0	—	23.7	22.0
硬脂酸锌	—	—	3.0	—	—
水分散后pH值	11.0	11.0	8.8	9.9	10.0

第八节　染料移除剂

染料移除剂(Hair dye removers)的作用是除去头发上染料。由于染发色调不合适，需要改变色调，或原先使用金属染料，更换其他类型的染料时，为了防止金属染料的催化作用，需把金属染料除去，通常，尽量不使用头发漂白剂，而使用染料移除剂，这可减少对头发的损害。这类产品较复杂，不同染料需要不同的移除剂。

头发染料移除剂按功能和作用机理可分为如下几种:

① 利用物理作用使附在头发上的染料松脱或溶解。阴离子香波，如月桂醇醚硫酸酯钠盐香波，一次或多次洗涤可除去暂时性染发剂、阳离子－染料的络合物和一些半永久性染发剂。焗油处理可除去植物染料和金属染料，可使用植物油和矿物油及其混合物，用毛巾擦洗。由磺化蓖麻油组成的油香波可清除植物染料、半永久性染发剂，使永久性染发剂所染色调变浅。

② 利用与头发染剂形成可溶的络合物，使染料移除。磺化油类添加一些柠檬酸和柠檬酸盐可使金属染料形成可溶性的络合物，从而，被移除。一些螯合剂、丙二醇、乙二醇、矿物油也可配合使用。

③ 将染料转变成无色的化合物。用还原剂使染料还原成无色的形式，可部分地将染料移除。常用的还原剂如连二硫酸钠($Na_2S_2O_4$)和次硫酸钠甲醛水合物($NaHSO_2 \cdot CH_2O \cdot 2H_2O$)，可移除氧化性染料，而又不损伤头发。

④ 使染料降解破坏。与上节所述的头发漂白剂相近，主要是利用过氧化氢和过硫酸铵等氧化剂使染料降解，这个方法适用于永久性染发剂。

配方4－5－54　　**还原性染料移除剂**(质量分数/%)

亚磺酸甲脒[HN：C(SO_2H)NH_2]	1.5	氢氧化铵(25%)	0.5
聚乙烯吡咯烷酮	5.0	羧甲基纤维素	2.5
乙二醇单丁醚	5.0	去离子水	加至100.0
碳酸氢铵	1.0		

配方4－5－55　　**头发染料移除剂**[38](质量分数/%)

还原相:	十六－十八醇	5.00	月桂酸硫酸酯钠盐	1.00
	丙二醇	5.00	二甲基聚硅氧烷	3.00
	白矿油	5.00	焦亚硫酸钠($Na_2S_2O_5$)	10.00
	凡士林	20.00	单乙醇胺	适量
	聚氧乙烯十六醇醚	2.00	氧化相: 过氧化氢(30%)	20.00
	硬脂酰甲基牛磺酸钠	2.00	去离子水	加至100.00
	羧甲基纤维素	0.50		

注: 使用时还原相与氧化相按1：4(质量分数)混合后使用

配方4－5－56　　**酸性头发染料移除液**[39](质量分数/%)

乙醇	40.00	氯化钠	5.00
1,3－丁二醇	10.00	去离子水	加至100.00

第九节　染发剂的毒理学

自从1975年，Ames等人使用生物评估法发现一些染发制品的原料对细菌有致突变作用后，引起人们对一些染料与DNA相互作用和可能引起致突变或致癌作用的关注。皮肤学家和毒理学家开始对染发剂对皮肤的渗透和染发剂所用的染料的毒理学进行广泛的研究[40~43]。

染发剂所用染料的毒性有两种类型，第一种毒性一般是明显可见的，包括头发损伤、刺激头皮、荨麻疹和滞后皮肤过敏，这些效应在短期使用时就会出现，可能会引起消费者的投诉。第二种毒性(隐蔽性毒性)是较长时间使用以后不知不觉地出现的，使用者和医生可能会忽略甚至不认为与使用染发剂有关。这类的毒性包括致突变、致畸变和致癌等系统毒性。

一、一般性毒理学评价

(一) 有关染发剂伤害的报道

染发剂毒理学最关注的问题是对位二苯胺的毒性，即对苯二胺(PPD)和对甲苯二胺(PTD)，还有对氨基酚(PAP)。它们都是氧化型染发剂的主要染料中间体或偶合剂。尽管体外和活体试验证实，PPD是强的变应(过敏)原，但因氧化型染发剂引起过敏症反应的频度是较低的，反应也较温和。较低的过敏症反应频度是由于在实际染发过程中，氧化反应进行较快，大大地降低了PPD的浓度。氧化性染发剂过敏症反应的症状是头皮外围、耳边有分散性皮炎，头皮发痒，有时面部发疹，特别是在眼睑周围。这种过敏症反应较常是由于使用盐溶液和含皮质激素类的油膏及乳液型氧化剂与残留的对位二苯胺的氧化反应引起的。一般染发润丝很少引起这类症状。有关半永久性染发剂的过敏症反应的报道也很少。

美国FDA负责统计的10000个家庭使用染发剂皮肤过敏症反应率为15/10000(0.15%)，在化妆品中居第四位，最高反应率是脱毛剂(0.53%)。在FDA委托的64个月的调查研究中，美国皮肤学院的接触性皮炎专家报告，化妆品引起的皮肤反应736例中，有48例是属于永久性和半永久性染发剂的，并证实其中41个病者在敷贴试验中对PPD有反应。

在比较接触性皮炎专家对湿疹病人诊断性试验结果时，国际接触性皮炎研究组发现，4825位病人有236位显示出对含PPD染发剂呈阳性的皮肤反应。对这些病人的诊断评估，发现64%病人的皮肤反应与PPD有关。1973年，北美接触性皮肤专家组(NACDG)发现，PPD反应率为98/1200(8%)，然而染发剂可能引起过敏症反应的比率与PPD的含量有关。

(二) 过敏性接触皮炎(Allergic contact dermatitis)

今天，染发剂引起的过敏性接触皮炎的比率远比十年前低。这主要是因为近年来染料和偶合剂的纯度提高，染料中间体与氧化剂及偶合剂反应时间较短。使用染发剂的试验与使用PPD凡士林油膏的敷贴实验的结果有差别。使用Draize敷贴试验，88位志愿者中有54%对$w=1\%$PPD的凡士林油膏有阳性反应；$w=0.5\%$PPD时，10%试验者呈阳性反

应。也有报道，使用$w=2\%$PPD时，呈阳性反应接近半数(15/34)，而使用$w=2\%$PTD时没有人呈阳性反应。另一些敷贴试验结果表明，20名有接触皮肤病史的病人，用PPD染料作敷贴实验，呈阳性反应;但使用含PPD染发剂试验时，呈阴性反应。美容师更常接触染发剂，据统计，手上有湿疹的100位美容师8%对PPD过敏。

现今，有些人将头皮、面部和上肢出现的接触皮炎归罪于乙酸铅。但$w=1\%$乙酸铅水溶液敷贴试验，第七天还没有发现阳性反应。

还未见有文献报道指甲花染发剂引起接触性皮炎，但有报道在染皮肤时产生过敏。

(三) 急性过敏性(荨麻疹)

一些病人作滞后过敏性试验时，会出现烧伤感的疼痛。若除去敷贴物，有时会出现风疹块，几天后接着出现湿疹，常常会出现眼睑水肿。这种水肿有时可能是急性过敏性的结果。研究结果表明，从事染发的美容师较普遍地周期性出现荨麻疹，PPD在他们背部正常皮肤上产生荨麻疹。

头发漂白剂常用的过硫酸铵会引起荨麻疹综合症。尽管其作用机理还未得到证实，但这些反应可能是较严重的，有荨麻疹至过敏性样病征。

(四) 经皮肤的吸收

全面评价头发染料的可能毒性，需要测定在使用条件下渗透人头皮的染料量和了解这些组成及基质的急性和慢性毒性。Beck[43]等人较系统地研究了18种半永久和永久性染发剂染料中间体及偶合剂的经皮肤渗透性。Beck等人利用示踪原子进行体外和活体的经皮肤渗透试验结果表明，2－硝基－对苯二胺衍生物(半永久性染发剂染料)72h经皮肤渗管(使用剂量250～200$\mu g/cm^2$)，其渗透性为：体外试验0.04～1.14$\mu g/cm^2$，活体试验为0.05～2.23$\mu g/cm^2$;苯二胺和氨基苯酚衍生物(永久性染发剂中间体或偶合剂)72h经皮肤渗透(使用剂量300～3000$\mu g/cm^2$)，其渗透性为：体外试验0.019～4.48$\mu g/cm^2$，活体试验为0.87～8.02$\mu g/cm^2$。水溶液的渗透性最强、染发基次之，染发基与过氧化氢混合物渗透性最小。至于这种水平的渗透性会引起怎样的毒理学作用，还有待研究。

(五) 含铅染发剂

尽管儿童反复摄人铅化合物会引起铅中毒，但在染发剂中使用铅化合物对成人不会引起急性毒性。已经确定乙酸铅会诱发大鼠和小鼠的肾癌，但一些科学家相信这些数据不适用于人类。用$w=2\%$乙酸铅染发剂在人体上作试验，3个月每天使用染发剂，发现有较大的系统吸收。该浓度比现今允许的浓度($w=1\%$乙酸铅)大，使用频度也远大于一般使用频度。

据估计，人类每天从食物、水和空气摄入的铅有100μg～500μg。如果吸收35μg的铅，血液中含铅保持在17μg/100ml血液的水平。1980年10月，美国FDA批准乙酸铅作为永久性染发剂的原料，但后来由于消费者团体的指责，最后在1981年3月，附加了含乙酸铅产品必须在包装外面标出警告的说明。

二、亚慢性和慢性毒理学评价

自从发现一些染发剂染料对一些细菌有致突变作用以后，各国皮肤学家和临床病理学家对这类染料中间和染料的亚慢性和慢性毒理学进行广泛的评价，其中包括致突变作

用和致癌作用的研究。致突变作用是通过对细菌的突变作用的生物化学评估来确定;致癌作用是通过动物经口服试验证实的。所得的结果只能作为染发剂染料毒理学评价的参考和制订有关法规的依据,与实际应用的临床亚慢性和慢性毒理学评价有差别。

多数半永久性染发剂的染料长期的毒性很低。然而2-硝基-对苯二胺和4-硝基-邻苯二胺在欧洲用作半永久性染发剂染料,而在美国不使用。动物喂养试验表明,4-硝基-邻苯二胺没有致癌作用;2-硝基-对苯二胺在高剂量喂养时会引起腺瘤,而中等或低剂量时是安全的。

2,4-甲苯二胺(2,4—TDA)在动物喂养试验中,显示出诱发肝癌的作用,现已不允许在染发剂中使用。2,4-二氨基苯甲醚的基因致突变作用较强,美国FDA规定含2,4-二氨基苯甲醚及其衍生物的染发剂包装必须有可能致癌的警告说明(经口吸入),并可能被4-乙氧基间苯二胺所取代。有关染发剂染料的亚慢性和慢性毒理学评价,已发表了大量的报道,有阳性反应的结论,也有阴性反应的结论。很多问题有待进一步研究。

三、染发剂的安全性

从现今积累的有关染发剂安全性的资料看,我们已清楚地了解到,一些苯二胺类的化合物如PPD会对皮肤产生致敏作用;染料的组分在染发后会经皮肤渗透,会被皮肤吸收,但吸收量较低;一些染料经动物口服表现出致癌作用;一些染料也表现出致突变作用.尽管染发剂染料的毒理学性质还有待进一步从组织水平加以研究,但大量染发剂临床应用试验和统计资料表明,现今允许使用的染发剂染料是安全的,至少在大量人群使用安全性的统计中,未发现因使用法定染发剂染料的制品而产生致癌作用。最近,由美国癌症协会指导的研究证实美国CTFA规定的头发染料是安全的[49]。由于染发剂染料经口服或吸入人体,会构成较大的危害性,所以,在生产染发剂时、生产配料和包装(特别是粉剂)过程中,应特别注意安全,避免通过各种途径吸收人体。

参考文献

〔1〕 Colwell, S. M., Never Say Dye-Hair Colorants are on the rise, SCCS, Vol. 70, No. 10, 20~30(1994)

〔2〕 Strandbery, K. W., Hair Coloring Update, SCCS, Vol. 71, No. 3, 58~63(1995)

〔3〕 Hefford, R., SPC, Astrong Sense of Coloar, SPC, Vol. 67, No. 11. 23~28(1994)

〔4〕 Wall, F. E., Bleaches, Hair Colorings, and Dye Removers, in Cosmetic Science and Technology, Vol.2, 2nd Ed., edited by Balsam, M.S et al, Wiley Interscience, 1972, pp. 279~343

〔5〕 Kass, G.S. Hair Colóring Products, in the Chemistry and Manufacture of Cosmetics, Vol.4, 2nd Ed., edited by de Navarre, M.G., Continental Press, 1975, pp. 841~917

〔6〕 Shipp, J.J., in Chemistry and Technology of the Cosmetics and Toiletries Industry, Blackie Academic & Professional, London, 1992, pp. 86~98

〔7〕 Wilkinson, J.B. eds, Hair Colorants, in Harry's Cosmeticology, 7th, Chemical Publishing Company, Ine., New York, 1982, pp. 521~554

〔8〕 Robbins, C.R., Chemical and Phgsical Behauiour of Humen Mair, 2nd Ed., Springer-

Verlag, New York, 1988, pp.102～121; pp. 169～195
〔 9 〕 Corbett, J.F., Hair Coloring Processes, Cosmetics & Toiletries, Vol. 106, No, 7, 53～57(1991)
〔 10 〕 Casperson, S., Men's Hair Coloring, Cosmetics & Toiletries, vol. 109, No.2, 83～87(1994)
〔 11 〕 DE 4,129,926(1992)
〔 12 〕 DE 4,013,335(1991)
〔 13 〕 JP 02,166,716(1990)
〔 14 〕 JP 01,311,012(1989)
〔 15 〕 JP 63,303,916(1988)
〔 16 〕 Hair Treatment Documentary. Cosmetics & Toiletries, vol. 103 No.5, 99～100(1988)
〔 17 〕 Tucker, H.H., The formulation of oxidation hair dyes, Am. Perf. Vol. 83, No.10, 59(1968)
〔 18 〕 DE 4,123,941(1992)
〔 19 〕 DE 4,120,361(1992)
〔 20 〕 JP 04,330,009(1992)
〔 21 〕 EP 465, 339(1992);EP 465, 340(1992)
〔 22 〕 DE 4,022, 847(1992)
〔 23 〕 JP 03 246, 217(1991)
〔 24 〕 JP 04 159, 210(1992)
〔 25 〕 JP 04, 128, 148(1992)
〔 26 〕 JP 03, 258, 713(1991)
〔 27 〕 US 5, 089, 257(1992)
〔 28 〕 JP 03, 176, 416(1991)
〔 29 〕 EP 474, 118(1992)
〔 30 〕 JP 03, 157, 321(1991); JP 04, 402, 120(1992)
〔 31 〕 JP 04, 187, 625(1992)
〔 32 〕 JP 01, 287, 012(1989)
〔 33 〕 Brown, K.C. et al, Melanins: Hair Dyes for the Future, Cosmetics & Toiletries, Vol. 109, No.12, 59～64(1994)
〔 34 〕 US 5, 273, 550(1993);US 5, 279, 617(1994);US 5, 279, 618(1994)
〔 35 〕 JP 01, 287, 012(1989);JP 01, 287, 025(1989)
〔 36 〕 EP 497, 707(1992)
〔 37 〕 JP 01, 311, 012(1989)
〔 38 〕 JP 04, 202, 120(1992)
〔 39 〕 JP 04, 193, 811(1992)
〔 40 〕 Nater, J.P. et al, Unwanted Effects of Cosmetic and Drugs used in Dermatology 2nd Ed. Elsevier, Amsterdam－New York 1985 pp. 301～303
〔 41 〕 Engasser, P.G. et al, Hair Dye Toxicology, in Hair and Hair Diseases, Orfanos, C.E. et al Eds, spring－Verlag, Berlin, 1990 pp. 927～953
〔 42 〕 Hair dyes in the clear, SPC, Vol, 67, No. 3 10(1994)
〔 43 〕 Beck, H. et al, Comparison of In Vitro and In Viro Skin Permeation of Hair Dye, Cosmetics & Toiletries, Vol. 108, No. 6, 76～83(1993)

第六章　烫发制品

烫发制品是将天然直发或卷曲的头发改变为另一种发型的化妆品。卷发是美化头发的一种重要的化妆艺术。烫发的历史可以追溯到古代埃及。根据文献资料记载，约公元前3000年，埃及妇女将湿泥土涂于头发上，经太阳晒干后作人工卷曲。此后经过希腊、罗马文化一直发展到今天。

约在1910年以前，烫发的方法仍为热烫，通过电热或烙铁使头发卷曲。使用药品烫发是在1906年Nessle等三人首先发明的，Nessle利用硼砂溶液润湿已卷好固定的头发，然后用热管罩焗发，后来发展成用电烫发。这种方法手续麻烦，对头发有损伤，使头发变脆，暗淡无光泽。到1941年，McDonough提出了巯基冷烫剂的专利后，以巯基甘油和巯基乙酸为原料的两种冷烫剂开始问世。自从冷烫剂问世以来，除了使用不同种类的含巯基化合物外，从总体看来，其基本组成变化不大，各国家根据民族特点，习惯和法规不同而有所选择。

烫发制品在发类制品中占有一定的份额，1987年，美国烫发制品销售额约为2亿美元，近年来，一直稳定在这个水平上。1994年，日本烫发液的销售额约为180亿日元，约4千万件。主要以发廊专用产品为主，家庭用占份额约为15％～20％。

第一节　烫发过程的化学[1~7]

头发的主要成分是由角蛋白构成的(见本篇图4－1－3)，形成纵向排列的众多多肽链之间存在着五种化学键：盐键(成盐结合)、氢键、二硫键、范德华力，共价多肽键或酯键(图4－6－1)。通过这几种化学键使相邻多肽链的支链互相交联，形成头发的弹性，因此，头发无论是使其曲折或对其拉伸，只要加力不超过限界值，在应力消除后，会马上恢复原状。烫发就是利用了这种复原力，先切断支链，使其暂时丧失弹性；然后在设定新的位置上，支链重新结合而形成波浪形(即加应力使肽链重排)，最后，通过氧化作用使肽链之间的二硫键在新的位置上形成，这些新形成的二硫键使头发保持新设定的形状。

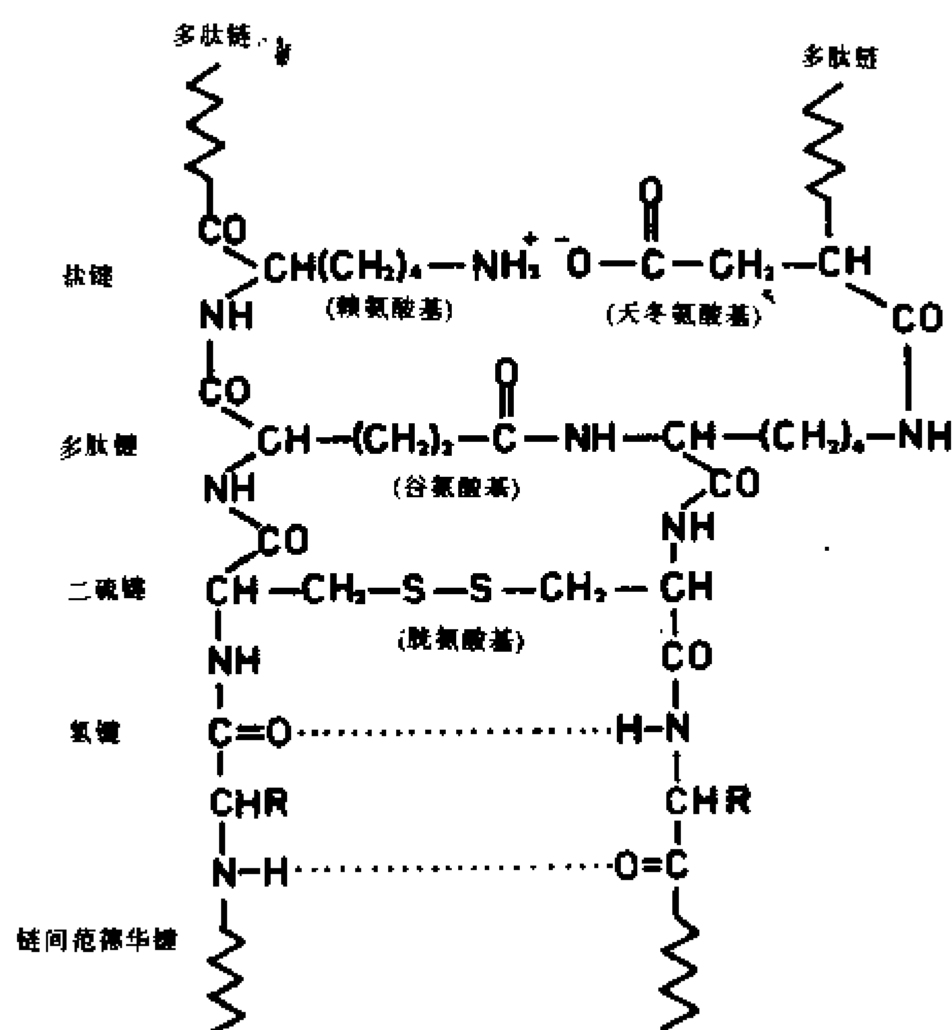


图 4－6－1　毛发角蛋白的结合方式

这些支链的键合中，氢键结合可用水切断，盐键可用碱切断，但胱氨酸

的二硫键在常温下难以切断，这正是烫发的关键所在。含有巯基的化合物，如巯基乙酸及其衍生物，可破坏二硫键，其还原反应如下：

$$K-S-S-K+RS^- \rightleftharpoons K-S-S-R+KS-$$

$$K-S-S-R+RS^- \rightleftharpoons R-S-S-R+KS-$$

式中，RS－代表巯醇盐离子；K代表角蛋白，K下标表示不同的角蛋白链。随着二硫键被破坏，在头发上存在游离的KS－基团[8]。游离角蛋白巯基KS－可通过硫化物—二硫化物的交换过程与二硫键反应，按如下方式将形变状态的应力释放出来：

$$K_1-S-+K_2-S-S-K_3 \longrightarrow K_1-S-S-K_2+K_3-S-$$

形成新键$K_1-S-S-K_2$的应力较$K_2-S-S-K_3$键小。K_3-S-可进一步参加交换反应。这一过程十分有效地将二硫键贮存的应力释放出。最近研究结果表明，利用加热使巯基—二硫化物的交换反应活化，小量还原剂即可获得较好的烫发效果。

还原阶段完成以后，用水冲去头发上的还原剂、碱和溶剂；改变上述的反应平衡，使平衡移动如下：



$$K-S-S-R+K-SH \xrightarrow{H_2O} K-S-S-K+R-SH\downarrow$$

在中和阶段，使用过氧化氢作中和剂，包括氧化作用，使二硫键形成，重新形成胱氨酸，由于头发在形变状态下形成了二硫键，因而使形变固定下来，产生永久性卷曲，其反应通式如下：

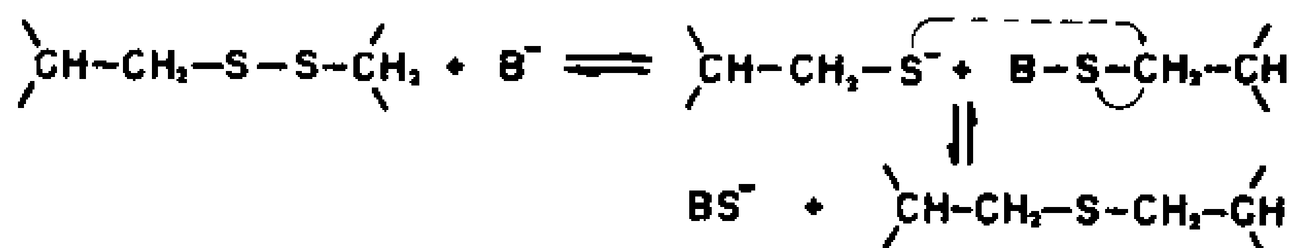
$$2K-SH+H_2O_2 \longrightarrow K-S-S-K+2H_2O$$

一、烫发过程中二硫键破坏和转移的化学反应

(一) 碱的作用

二硫键破坏一般都是在碱性介质中进行的。碱类对二硫键的作用机理已被较详细地研究过。

用碳酸钠处理羊毛时，水解产物中分离出羊毛硫氨酸，因此，有人提出双分子亲核取代历程来说明二硫键的破坏过程[9]：



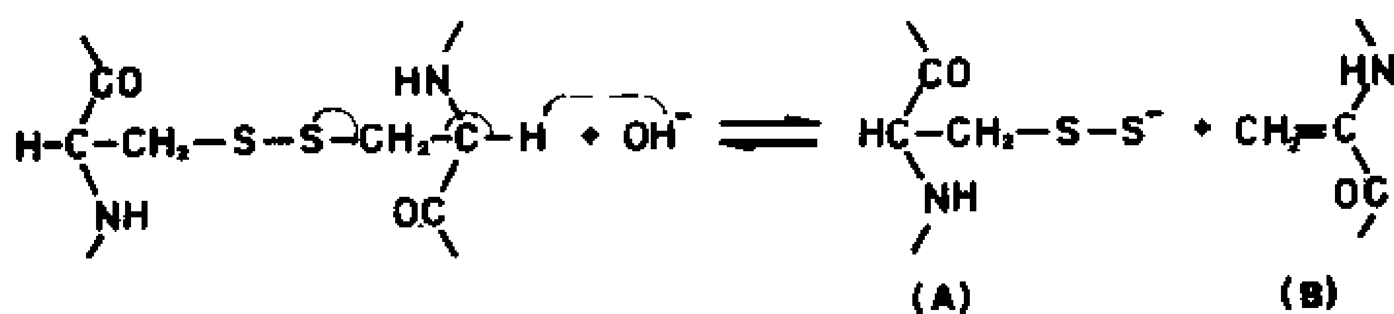
其他反应还包括碱的OH^-作用于二硫键β位置碳原子上的氢原子，导致脱水丙氨酸基团中间产物的形成[下式(B)]；(B)是很活泼的基团，会进一步与巯基离子和氨基反应。中间产物(A)释放出S，形成半胱酸基团(C)。中间产物(B)可与(C)和角蛋白支链中赖氨酸基团反应，形成羊毛硫氨酸和赖氨酸丙氨酸基团，其反应式见下页。

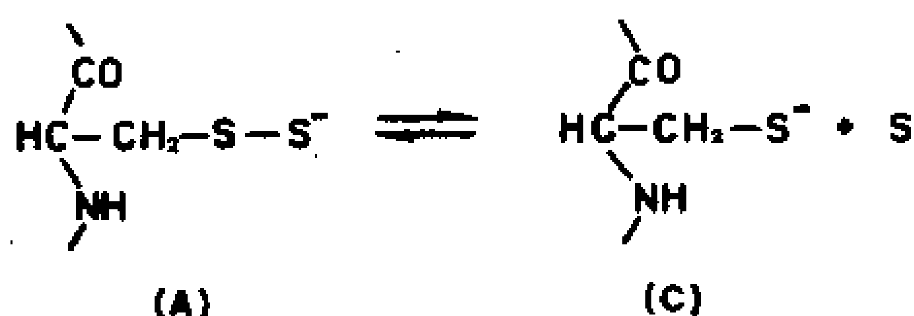
(二) 还原剂的作用

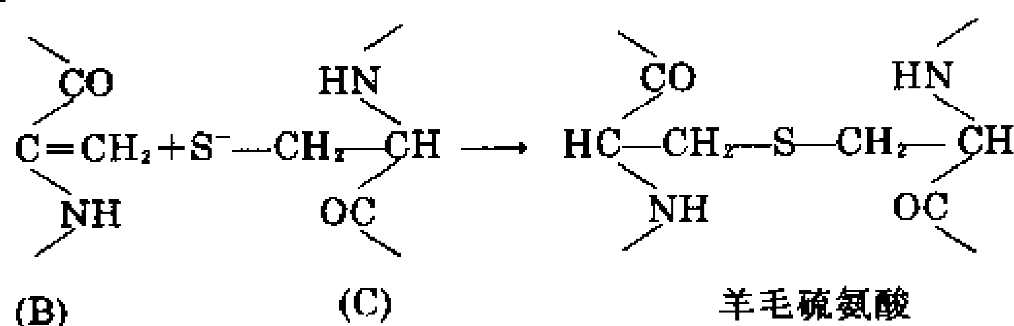
热烫发使用的还原剂是亚硫酸盐，冷烫使用的还原剂为巯基化合物，如巯基乙酸。

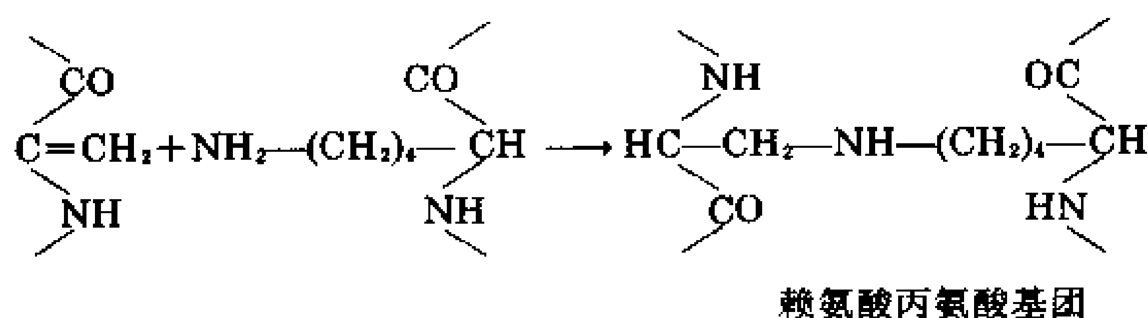
1. 亚硫酸盐与二硫键的作用

两者的反应是可逆的，对pH值较为敏感。在pH3～6范围内还原作用最强，可能存在

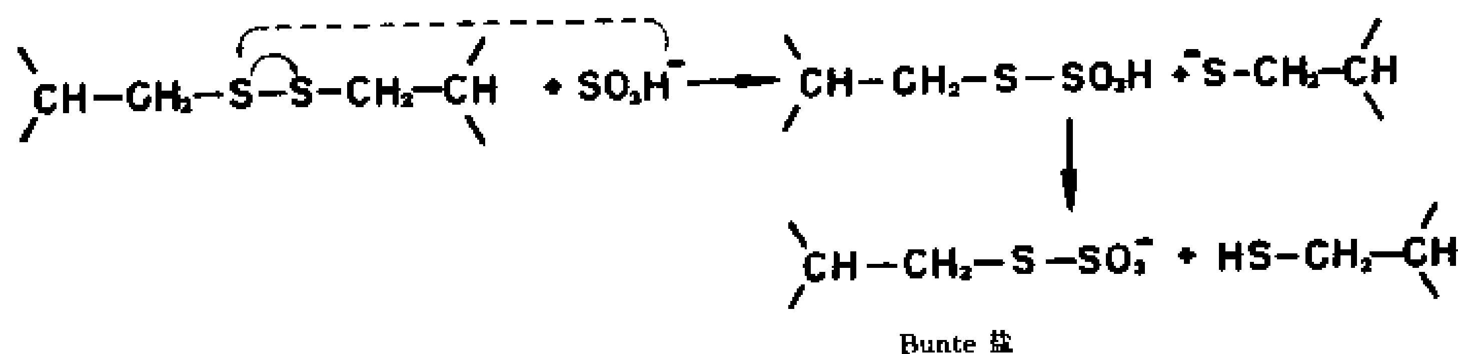




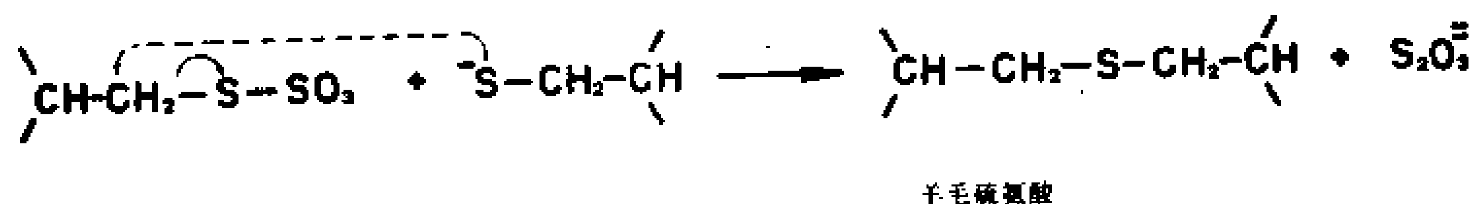




两个峰值，pH3.25～3.50和pH5。由于在酸性条件下，亚硫酸盐不稳定，通常不使用酸性条件，一般使用pH≥6，在pH7时(30min，30°C)，约有15%头发二硫键被还原。为了增加还原速度，可加热使平衡移动。亚硫酸盐与二硫键的作用是典型的亲核反应：

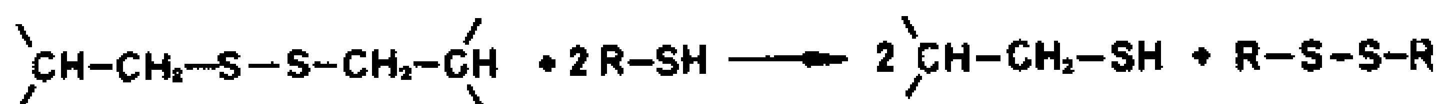


在碱性介质中，形成的角蛋白半胱氨酸电离，促进羊毛硫氨酸生成：



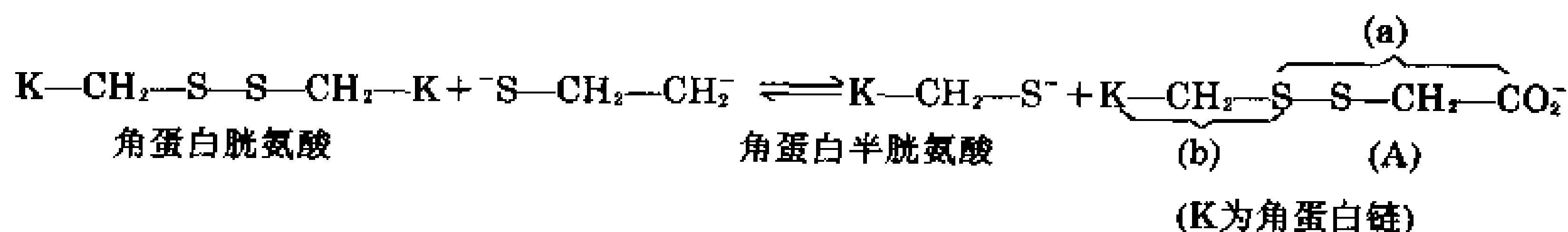
2. 巯基与二硫键的作用

该反应是冷烫过程的最基本的反应：

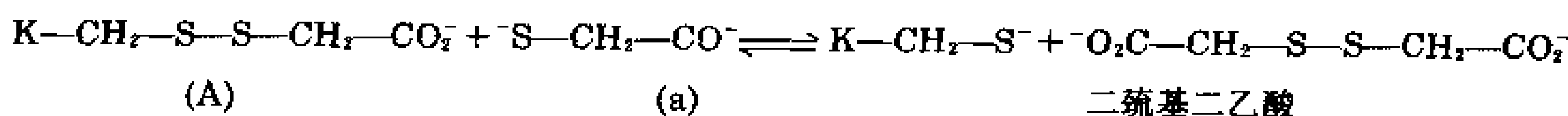


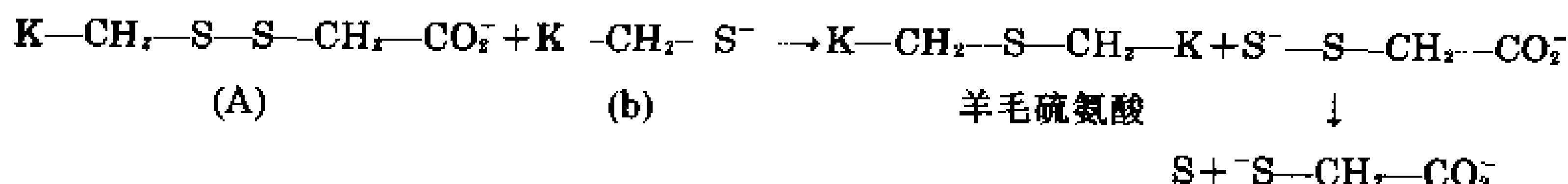
这个反应受到很多因素的影响，如pH值，处理时应力、溶胀、蛋白质电荷，浓度和时间等因素影响，但控制角蛋白二硫键平衡破裂程度的决定性因素是与角蛋白pK值9.8有关系的巯基的pK值大小，换言之，即与pH值有关的硫醇盐离子RS^-的相对浓度。如果巯基的pK值大于9.8，在碱性条件下，二硫键破裂程度最大；如果巯基的pK值小于9.8，则在中性，甚至在酸性条件下，二硫键破裂程度最大。

巯基乙酸pK值为10.4(或巯基乙酸铵)，第一步反应生成混合二硫化物：



进一步反应可能以下列二种可能方式进行：



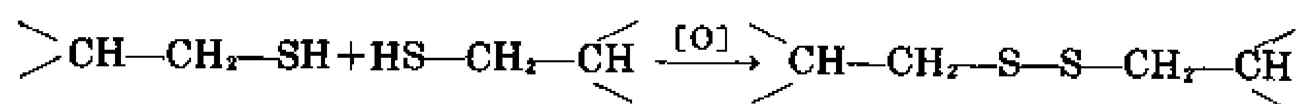


在弱碱性(pH9.5)条件下，用巯基乙酸还原角蛋白会生成半胱氨酸和羊毛硫氨酸及小量的硫磺。二硫键破裂的程度与还原剂的浓度和卷曲头发时所加的应力有关。实际上，被还原的程度19%～43%。巯基乙酸的浓度一般为$w=5\%$。

除巯基乙酸外，很多含巯基的化合物都可用作还原剂，较有实用价值的还原剂，如单巯基甘油、巯基乙酸单甘油酯和半胱氨酸等。

二、中和过程的再氧化反应

二硫键破坏的过程是使头发软化，化学张力松弛的过程，在卷曲处理后，用水将过剩的还原剂冲洗，然后涂上氧化剂(或称中和剂)，使半胱氨酸基团重新结合，在新的位置上形成二硫键，这样就使卷曲后的发型固定下来，这过程称为定型过程。其基本化学过程较简单，角蛋白半胱氨酸重新被氧化成角蛋白胱氨酸，交换的纤维形成，恢复头发的弹性：



由于还原产物中存在羊毛硫氨酸，氧化时会生成其它的氧化产物，如砜和有机硫氧化物。

第二节　烫发过程中头发物理性质的改变

烫发过程头发经历着与碱作用和还原作用，以及后来的氧化作用。在这些过程中，头发的物理性质发生改变，如径向溶胀、纵向收缩和化学应力松弛等，若在烫发过程中处理不当容易造成对头发的损伤。

一、头发的径向溶胀和纵向收缩

扫描电镜的研究结果表明，在头发中二硫键的还原过程中，头发产生径向溶胀。溶胀和还原剂的渗透存在一定的关系(图4－6－2)。pH值和温度对溶胀有影响；在27°C，使0.55 mol/L浓度的巯基乙酸单乙醇胺作还原剂，pH8时完全渗透所需时间为100min，而pH10时完全渗透所需时间为10min。同样地完全渗透时溶胀也由10％提高至100％。

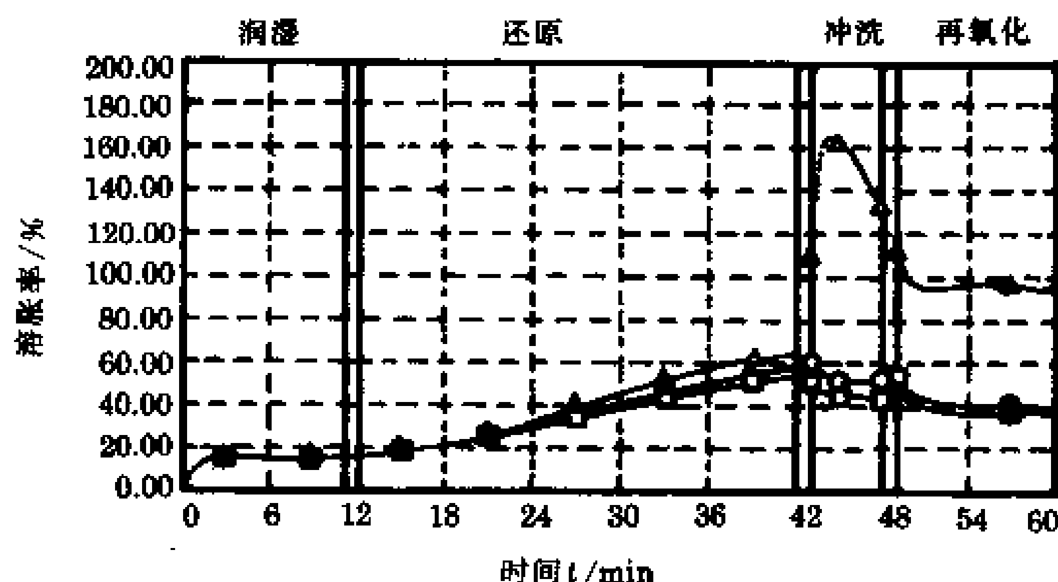


图 4－6－2　用w＝10％巯基乙酸处理时头发的溶胀(pH9)

Δ—用水冲洗　○—用w＝10％NaCl溶液冲洗　□—用w＝12％氯化钠溶液冲洗

含硫醇的化合物，如巯基甘油和巯基乙二醇酰胺对头发的渗透速度比巯基乙酸盐快得多(pH≤8)，但它们不会引起较大的溶胀。由于这些化合物巯基的电离pK_a值约为10，pH＞8时溶胀效应会大大增加。这是由于pH由8提高至10时，活性硫醇盐离子RS^-增至原来的100倍。

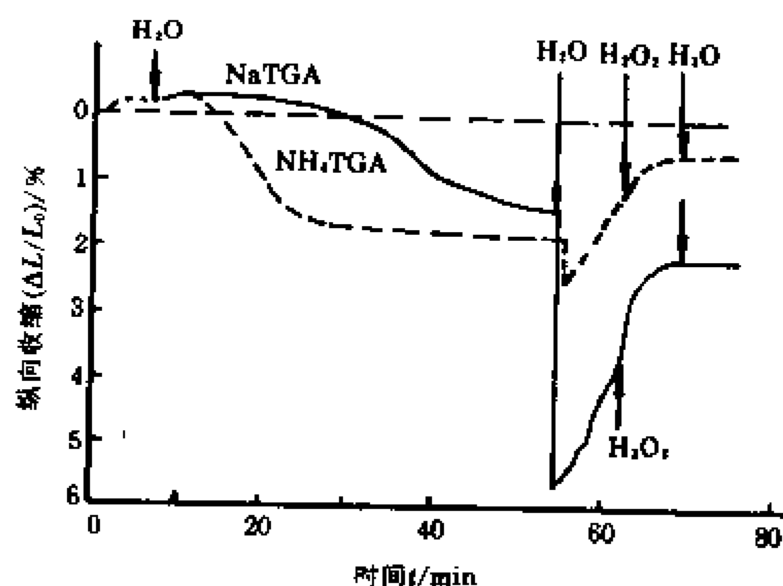


图 4－6－3　头发的纵向收缩
〔用0.8mol/L巯基乙酸钠(NaTG)(——)和巯基乙酸铵(NH_4TG)(……)(pH9.3)处理头发，用水冲洗和再氧化过程中〕

烫发过程的溶胀不只限于还原阶段。在还原后水冲洗过程中，会产生较大的进一步溶胀。溶胀的原因可能是渗透压引起的，这与较早期的研究结果不同。头发被水冲洗时，还原剂的存在，使头发内外产生渗透压。实验表明，如果用w＝3.5％或较浓NaCl溶液冲洗，可完全消除水冲洗过程中头发进一步溶胀(图4－6－2)。

对头发渗透作用的进一步研究表明，在烫发过程中，头发除产生径向溶胀外，还会发生纵向收缩(图4－6－3)。用巯基乙酸钠处理后，用水冲洗，产生较大的径向溶胀和纵向收缩；而在处理阶段，相同浓度的巯基酸铵引起较大的径向溶胀和纵向收缩，而冲洗过程中变化较小。

描述电子显微镜的研究结果表明，用巯基乙酸钠处理头发，然后用水冲洗，会导致头发产生较严重的损伤。

使用w＝12％NaCl溶液冲洗头发，不会引起头发的溶胀，对头发较少的造成伤害。用w＝70％NaCl溶液或pH3的缓冲液冲洗头发，可消除过程中引起的头发纵向收缩(可能也包括径向溶胀)。用巯基乙酸铵处理头发不会引起像巯基乙酸钠造成的那类对头发表面的伤害。用NaCl溶液代替水冲洗头发是可减少烫发过程对头发的伤害。

二、头发的化学应力松弛

二硫键的破坏不仅引起径向溶胀和纵向收缩，而且还大大地降低了头发在水中的抗拉强度，例如，实验研究已发现，头发伸长为原长的102％(伸长2％)时所需加的应力与0.55 mol/L巯基乙酸单乙醇胺对头发渗透程度之间的关系呈较急剧相反的方向变化，在pH9.3时，当头发被渗透达100％时，所需加应力下降至0。当头发在水平保持固定的伸长时，所加应力达到某一定值后，即发生应力松弛。由于还原剂作用，使二硫键被破坏，进一步引起头发化学应力松弛，从而降低了头发的抗拉强度。由化学反应引起受应力作用聚合物抗拉强度衰减被称作化学应力松弛作用。测量烫发过程头发机械物理性质的变化，如弹性、负载—伸长关系、恒定伸长抗拉应力随时间的变化等，有助于正确地评估和筛选烫发剂。

利用拉伸应力测定仪测量头发机械性质是最通用的仪器方法。利用测量数据，作头发伸长—负载的曲线(图4－6－4)，或相对应力—变应曲线(图4－6－5)。

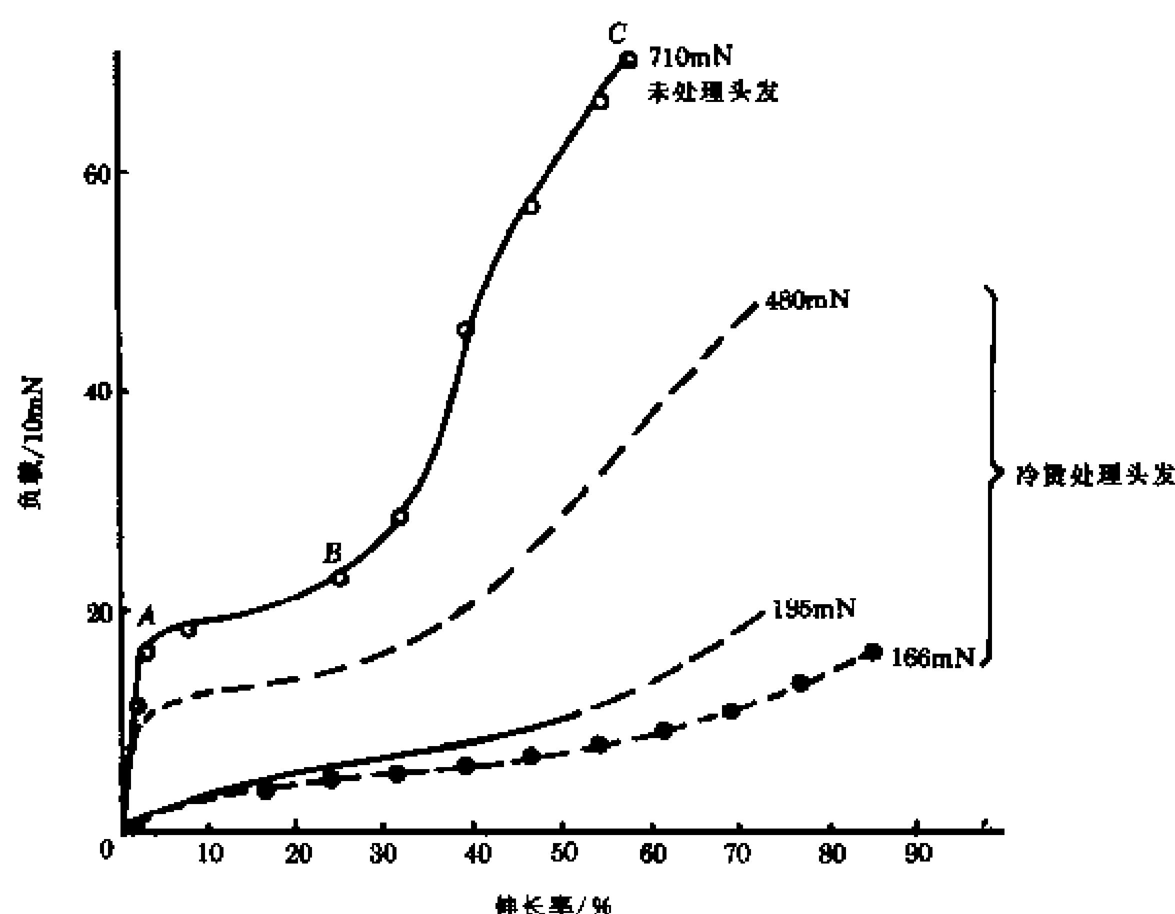


图 4－6－4　头发伸长百分率与负载应力关系

(图中数字为负载应力值)

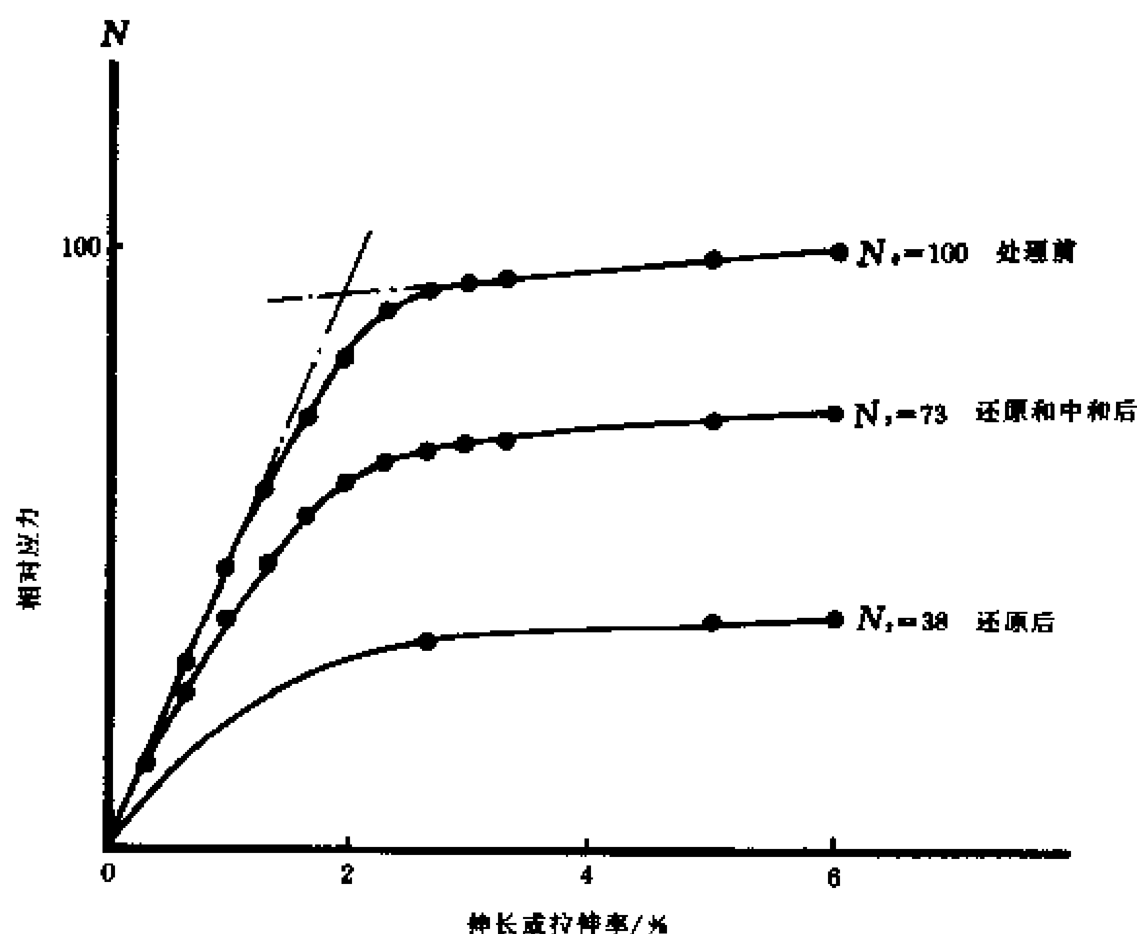


图 4－6－5 在烫发过程中相对应力N和头发伸长的关系

(伸长0～6%阶段;未处理的头发N_r=100)

在图4－6－4中的拉伸曲线A点处，斜率明显地变化，屈服点相应于伸长小于2%，OA段代表类弹性响应;25%伸长以前，头发很容易拉伸，具有类塑性。在B点以后，曲线斜率又发生新的变化，拉伸阻力增加，C点相应于断裂点。

有关各阶段的物理解释还不很清楚，有人认为OA段相应于氢键的破坏和角蛋白螺旋的拉伸，永久性烫发剂的主要作用是降低BC段曲线的斜率，被认为是代表二硫键对拉伸的阻力。

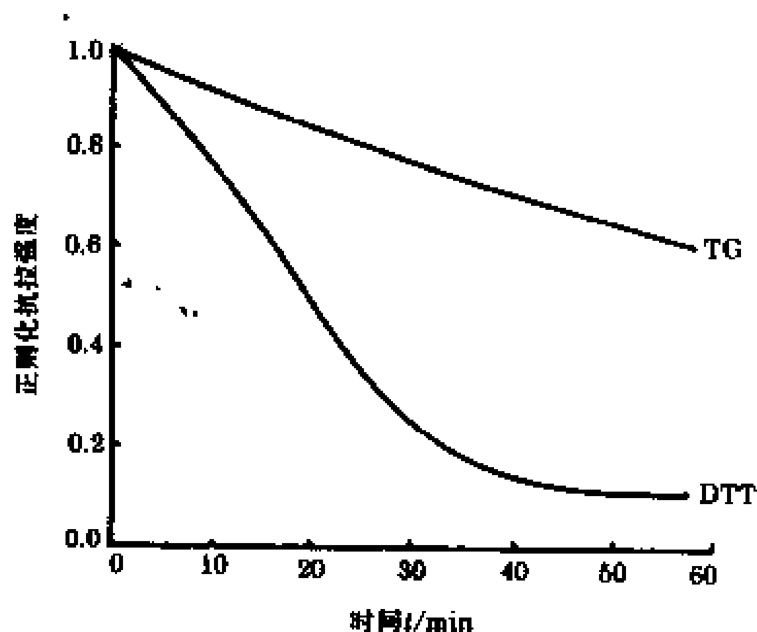


图 4－6－6 头发伸长为1.5%时应力—时间衰变曲线

[用0.15mol/LDTT和0.3 mol/LTG处理后(pH9.0,22°C)]

图4－6－5表示出处理前、还原后和中和后头发应力—伸长的关系(<6%伸长的塑性区内)。在还原后导致头发机械强度的损失较大，而重新氧化也只能恢复部分的强度。

Wickett等人[4]研究了头发二硫键被还原过程中的化学应力松弛作用。研究用巯基乙酸钠(NaTG)和二硫苏糖醇(DTT)处理后的头发，在伸长为1.5%时，在水中呈平衡的应力随时间变化的衰变曲线(图4－6－6)。Wickett还提出了准一级反应动力学模型。

三、影响烫发过程的各种因素

(一) pH值的影响

由于硫醇盐离子R—S⁻是活性阴离子，巯基乙酸盐以这种形式电离的pK_a值约为

10.2，所以，pH值对巯基乙酸盐的还原速度有巨大的影响。用巯基乙酸钠作还原剂，pH9.3时烫发有效，pH≥11.5时脱毛有效。图4－6－7示出pH值对巯基乙酸钠引起头发应力松弛的影响，在pH9～10之间应力松弛曲线的斜率变化变得陡峭。pH<7.5时，二硫键被破坏的数量较低，重新形成时也较不完全。尽管在pH9时二硫键被破坏较完全，但在pH8.5以上二硫键重新形成较不完全。目前，市售烫发液都是用氨水或氨水与羟胺(如三乙醇胺)混合物中和，一些氨在处理过程中挥发，使pH下降，对防止过程进行过度较为安全。一般巯基乙酸铵烫发液pH值约为9.2±0.2。

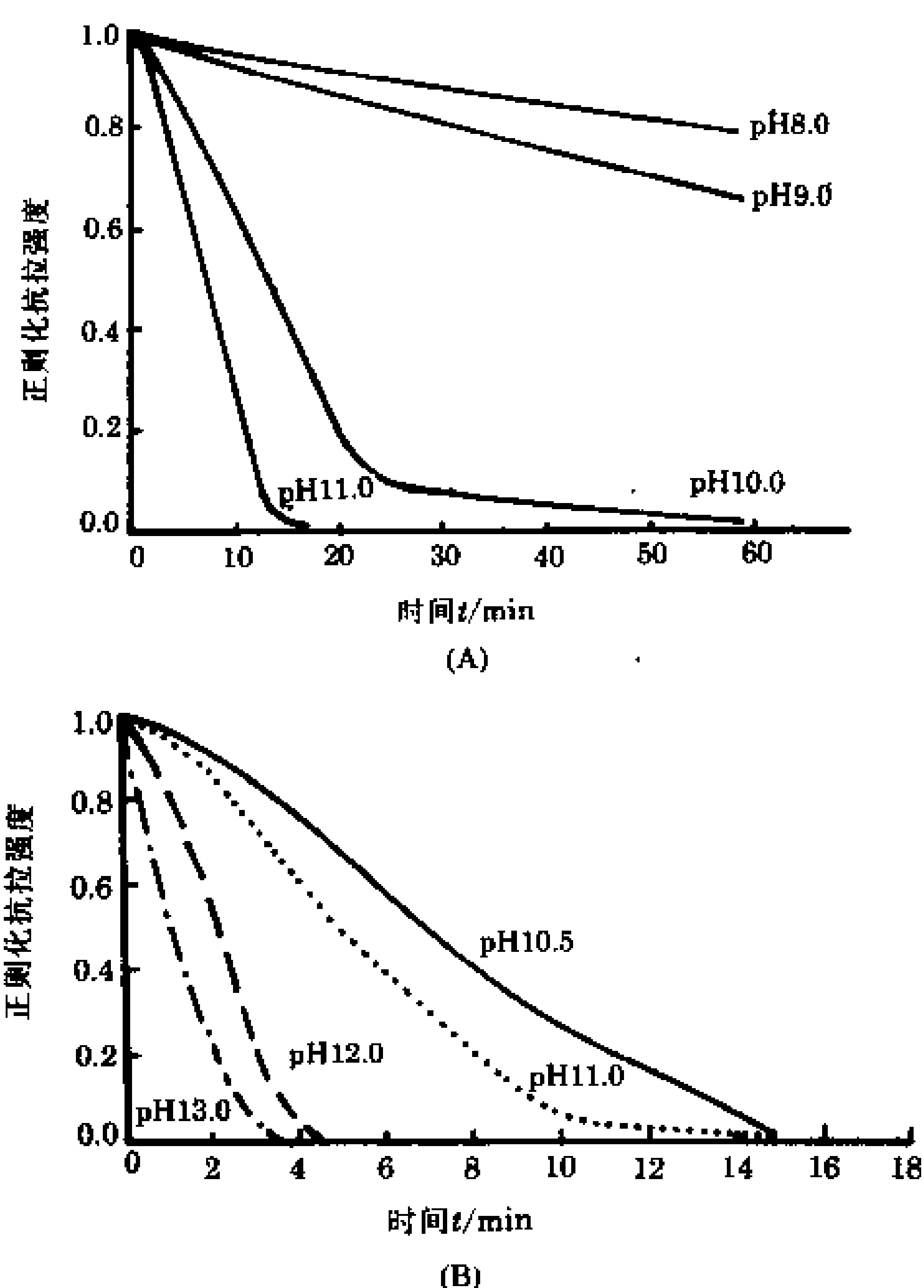


图 4－6－7 头发应力松弛曲线

(A)—pH8.0～10.0，0.42mol/L NaTG,22℃　(B)—pH10.5～13.0，0.50mol/L NaTG,22℃

(二) 温度的影响

大多数烫发是在室温下进行的，一般热烫发是在发廊中进行，可用电热或热空气供给热量。处理前将制剂混合也会产生放热的化学反应。图4－6－8表明了在pH9.0时温度对NaTG引起头发应力松弛的影响。25℃时反应速度与15℃时相差不很明显；39℃反应速度变化较大。反应机理没有变化，但由于随着温度升高，扩散速度加快，使反应速度增加。

(三) 渗透速度的影响

渗透速度受很多因素的影响，其中包括润湿剂的存在，被处理头发的性质(各种人头

发差别)、部位(发尖或发根)、头发预处理(如清洗或氧化),烫发温度,烫发液的组成和pH值等。

一些发廊烫发实践结果表明,由于先天性遗传的因素,个人的头发的渗透性有较大的差别,烫发液对细头发的渗透速度较粗头发快。

烫发前头发的状态和历史对其渗透性影响很大。烫发前用洗涤剂清除头发表面的油脂,有利于提高渗透的速度,但头发纤维表面吸附一些表面活性剂会改变头发的渗透性,例如阳离子表面活性剂显示出一定的抑制渗透的作用。

氧化预处理对头发渗透性影响最大(图4-6-9)。在pH11,用$w=10\%H_2O_2$预处理头发,可大大地加快NaTG的还原速度。

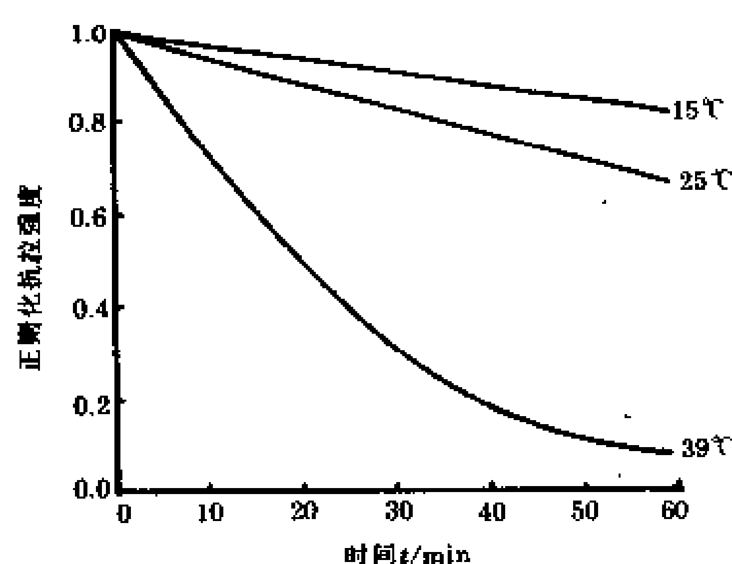


图 4-6-8 温度对头发应力松弛的影响
(0.42mol/L TG,pH9.0)

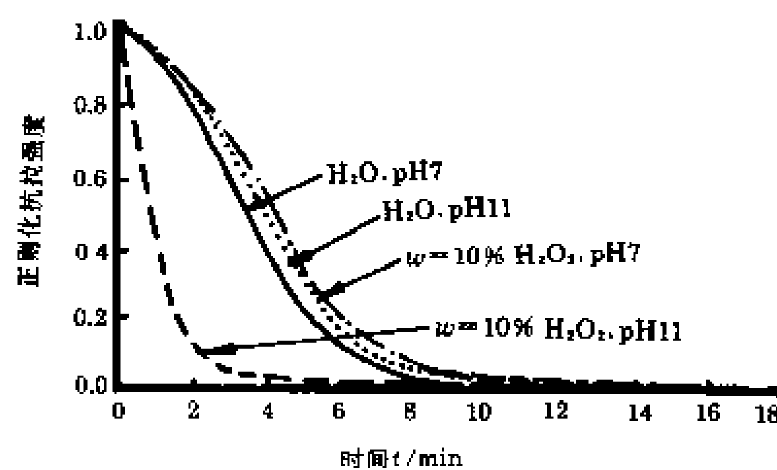


图 4-6-9 过氧化氢预处理对化学应力松弛的影响
(0.5mol/L NaTG,pH10.5,22℃)

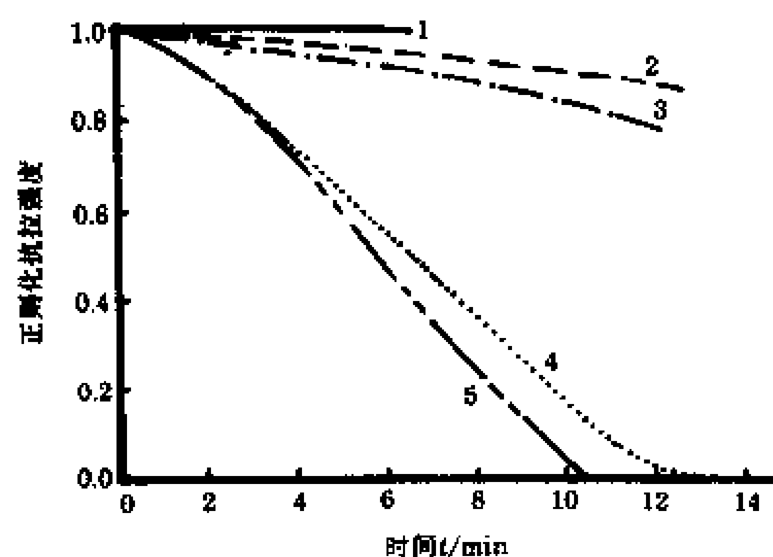


图 4-6-10 烫发液基质类型对头发化学应力松弛的影响
(活性物为NaTG,pH10.5)

1—W/O乳液:总含量$w=1.7\%$NaTG,水相$w=4.3\%$NaTG
2—$w=1.7\%$NaTG水溶液
3—O/W微乳液:总含量$w=1.7\%$NaTG
4—$w=4.3\%$NaTG水溶液
5—O/W乳液:总含量$w=1.7\%$NaTG,水相$w=4.3\%$NaTG

烫发液基质组成(含有相同还原剂浓度)对头发化学应力松弛影响很大。图4-6-10表明在白矿油、水乳液和水溶液中NaTG的作用大小。大部分烫发液NaTG的总浓度为$w=1.7\%$。样品(5)(O/W乳液,$w=1.7\%$ NaTG)的作用与$w=4.3\%$ NaTG的水溶液相同。说明水相还原剂的浓度控制O/W乳液的活性。W/O乳液中的油分覆盖在头发的表面,防止还原剂渗透进入头发。微乳液比W/O乳液好一点。这些数据表明,O/W乳液使还原剂浓集于水相,增加还原剂的活性。应注意到这些实验是在烫发液与头发数量比值较大的情况下进行的,实际使用时该比值较小,样品(4)的还原剂浓度较大,效果比样品(5)强。使用O/W乳液,降低还原剂浓度,也可获得较好的效果。

(四) 重新氧化阶段的作用(即中和阶段)

重新氧化阶段是烫发过程中颇为重要的一步，它决定角蛋白的重构和卷曲耐久性。一般在中和前需将头发上残留的还原剂小心地清洗干净。定型液必须分两个阶段涂抹：首先将2/3烫发液涂于卷好定型的头发上，每一头卷浸涂5min，并停留5min；其次将头卷松开，使之处于非伸张状态，再涂上余下的烫发液，保持5min，最后小心地用水清洗干净。也可涂抹其他护发制品。

第三节　烫发剂的配方组成[1,9~11]

现今，市售的烫发剂为两剂型，包括卷发剂(Wave lotions)和中和剂(Neutrailzers)。按照烫发温度分为温热烫发剂和冷烫剂。市场上习惯分为五类：碱性烫发液、缓冲碱性烫发液、放热烫发液、酸性烫发液和亚硫酸盐烫发液。1993年2月，日本厚生省批准实施新烫发液标准将烫发液分为8种，其中6种为烫发液，2种为直发剂(见下节)。

表4－6－1和表4－6－2列出卷发剂和中和剂的配方组成。

表 4-6-1　　卷发液主要配方组成[1]

结构成分	主要功能	代表性原料	用量范围w/%
还原剂	破坏头发中胱氨酸的二硫键	巯基乙酸盐 亚硫酸盐 巯基乙酸单甘油酯 单巯基甘油 半胱氨酸	2~11 1.5~7.0 用于酸性烫发液 1.5~7.5
碱化剂	保持pH值	氢氧化铵 三乙醇胺 单乙醇胺 碳酸铵、钠和钾	pH~9.0
螯合剂	螯合重金属离子，防止还原剂发生氧化反应，增加稳定性	EDTA－Na_4、 焦磷酸四钠	0.1~0.5
润湿剂	改善头发的润湿作用，使烫发液更均匀与头发接触	脂肪醇醚 脂肪醇硫酸酯 盐类	2~4
调理剂	调理作用，减少烫发过程头发的损伤	蛋白质水解产物 季铵盐及其衍生物 赋脂剂：脂肪醇、羊毛脂、天然油脂、PEG脂肪胺 保湿剂：甘油、丙二醇	适量
珠光剂	赋予烫发液珠光状外观	聚丙烯酸酯 聚苯乙烯乳液	适量
溶剂	溶剂、介质	去离子水	适量
香精	赋香，掩盖巯基化合物和氨的气味		0.2~0.5

表 4-6-2　中和剂主要配方组成[1]

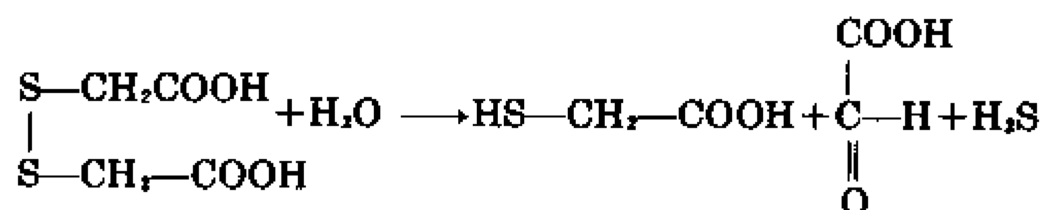
结构成分	主要功能	代表性原料	用量范围w/%
氧化剂	使被破坏的二硫键重新形成	过氧化氢(按100%计) 溴酸钠	<2.5 氧化活性>3.5
酸/缓冲剂	保持pH值	柠檬酸、乙酸、乳酸、酒石酸、磷酸	pH2.5~4.5
稳定剂	防止过氧化氢分解	六偏磷酸钠、锡酸钠	适量
润湿剂	使中和剂充分润湿头发	脂肪醇醚、吐温系列、月桂醇硫酸酯铵盐	1~4
调理剂	调理作用，提供润湿配位性	水解蛋白、脂肪醇、季铵化合物、保湿剂	适量
珠光剂	赋予中和剂珠光外观	聚丙烯酸酯、聚苯乙烯乳液	适量
溶剂	溶解作用，介质	去离子水	适量
螯合剂	螯合重金属离子，提高稳定性	EDTA－Na_4	0.1~0.5

一、还　原　剂

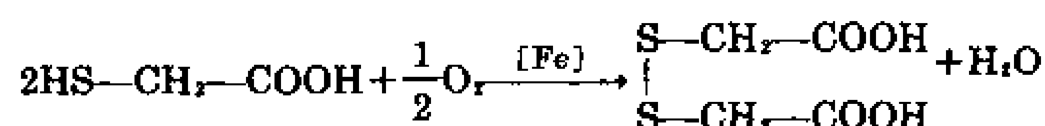
(一) 巯基乙酸

巯基乙酸(HS—CH_2—COOH,M_r：92.12)是无色至淡黄色液体。市售产品有较强令人不愉快的气味，纯巯基乙酸有类似乙酸的气味，无令人不愉快气味。熔点－16.5℃，沸点123℃(29mmHg)。相对密度1.3253(20°/4℃)，折光率1.5030。能与水、醇、醚、氯仿和苯混溶。巯基乙酸浓度质量分数为70%～99%，市售产品含量约为w=80%，稳定性最高。国外也有含w=50%巯基乙酸的巯基乙酸铵溶液出售。高纯度巯基乙酸对烫发液的制造是最重要的。要求质量规格[7]：红外光谱证实不存在外来杂物的谱线，符合美国CTFA的IR谱图，颜色、气味、浊度符合买方要求，二硫二乙酸含量质量分数<2.0%，硫酸化灰分质量分数<0.05%，砷含量(以As计)3×10^{-6}，铜含量(以Cu计)1×10^{-6}，铁含量(以Fe计)1×10^{-6}，铅含量(以Pb计)20×10^{-6}。毒性：LD_{50} 0.15ml/kg(大鼠，经口)。

长期贮存的巯基乙酸，由于其中二硫二乙酸痕量的存在，会水解生成硫化氢，引起不愉快的气味，其反应如下：



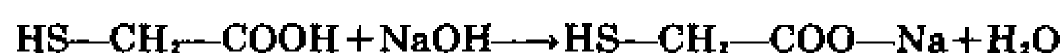
由于H_2S的浓度很低，对皮肤不会产生毒性。痕量铁的存在不仅不促进上述反应，而且还会在空气存在下催化生成二硫二乙酸：



$$2HS—CH_2—COOH+\frac{1}{2}O_2\xrightarrow{[Fe]}\begin{matrix}S—CH_2—COOH\\|\\S—CH_2—COOH\end{matrix}+H_2O$$

在产品、配方或工艺过程中，铁的存在和引入对烫发剂的稳定性有很大的影响(包括货架寿命缩短和变色等)。

巯基乙酸含有一个—COOH基团和显示弱酸性的巯基，其性能相似一种二元酸。当用碱中和巯基乙酸时可形成两类盐，首先，强的羧酸基(—COOH)被中和，然后十分弱的巯基(—SH)被中和，其反应如下：



$$HS—CH_2—COOH+NaOH\longrightarrow HS—CH_2—COO—Na+H_2O$$



$$HS—CH_2—COOH+NaOH\longrightarrow NaS—CH_2—COO—Na+H_2O$$

可用氨、氢氧化钠、氢氧化钾、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺和二乙基二胺中和，形成相适的盐。烫发剂应用的体系主要为巯基乙酸钠－氨，或巯基乙酸氨－氨体系。pH值对其烫发的功效有很大的影响。

烫发剂效率与活性的硫醇盐(RS^-)的浓度有关。巯基化合物的pK值是其重要的特性，pK值影响到上述烫发过程的各种反应。表4－6－3列出一些巯基化合物的pK值。pK值是决定巯基化合物在破坏角蛋白二硫键平衡时的主要因素，角蛋白的pK值为9.8，如果硫基化合物的pK值大于9.8，二硫键破坏最佳的pH值在碱性范围；如果pK值小于9.8，二硫键破坏最佳pH值在中性或酸性范围。由于含有羧酸功能的巯基化合物妨碍巯基电离，要使溶液产生足够的巯基，就需要较高的pH值，这些化合物包括：巯基乙酸、β－巯基丙酸、半胱氨酸、巯基乳酸、二巯基己二酸和巯基马来酸等。

表 4-6-3　　一些巯基化合物的pK值

化合物	分子式	pK值
巯基乙酸	$HS—CH_2—COOH$	10.4
β－巯基丙酸	$H—S—CH_2—CH_2—COOH$	10.4
巯基乳酸	$HS—CH(CH_3)—CO_2H$	10.4
半胱氨酸	$HS—CH_2—CH(COOH)(NH_2)$	8.3; 10.8
二巯基己二酸	$HS—CH(CO_2H)—(CH_2)_2—CH(CO_2H)—HS$	
巯基马来酸	$HS—CH(CO_2H)—CH_2—CO_2H$	
巯基乙酰胺	$HS—CH_2—CONH_2$	8.4
	$HS—CH_2—CONH—NH_2$	8.8
巯基乙酸乙二醇酯	$HS—CH_2—COOCH_2—CH_2OH$	7.8
巯基乙酸单甘油酯	$HS—CH_2—COOCH_2—CHOH—CH_2OH$	7.8

所有含巯基的化合物中，效能最好的还是巯基乙酸，但其它巯基化合物对头发伤害较低，气味也较淡，有时也被一些产品采用。

通过酯化或酰胺化可抑制羧酸的酸性，降低巯基化合物的pK值(10.4⟶7.8)，使其在烫发过程的还原作用可在中性条件下进行，例如巯基乙酸乙二醇酯、巯基乙酸甘油酯和巯基乙酰胺等。

(二) 半胱氨酸[5]

半胱氨酸($HSCH_2CH(NH_2)COOH$, Mr121.16)是无色结晶，熔点240℃(分解)，溶于水、醇、氨水和乙酸，不溶于醚、苯、丙酮乙酸乙酯、二硫化碳和四氯化碳。其水溶液或微碱性水溶液能被空气氧化成胱氨酸，酸性溶液较稳定。

半胱氨酸用于烫发剂首先是在日本发展起来的，他们做了大量的开发研究和评价工作。现已列入日本新的烫发剂标准。半胱氨酸烫发剂最诱人之处是由天然原料——由头发提取的氨基酸制成。然而，半胱氨酸烫发剂有两个主要缺点：其稳定性不及巯基乙酸烫发剂和还原作用效率较低，即形成卷曲的能力不如巯基乙酸。

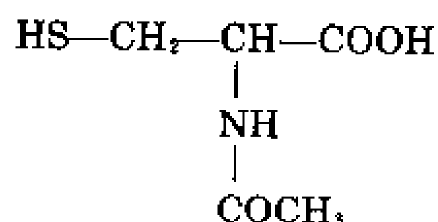
当贮存时，半胱氨酸会氧化使产品降解，染发后胱氨酸会在头发上呈“片状”结晶沉积，这是半胱氨酸烫发剂特别令人烦恼的问题。此外，半胱氨酸分子中氨基对人皮肤的外皮质亲合性很强，使用者的手直接接触后会引起龟裂。

十多年来，日本在半胱酸烫发剂的技术和工艺方面都有较大的发展。为了克服上述的缺点开展了大量的研究工作。主要包括如下：

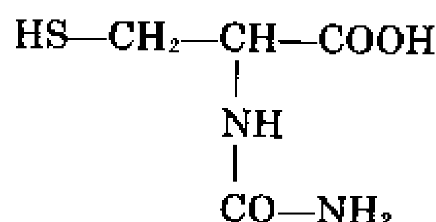
1. 改进产品的稳定性和功能

这方面的改进包括使用各种半胱氨酸的同系物和衍生物，添加各种不同稳定剂。使用巯基乙酸作为稳定剂是最有效和最方便的方法。添加$w=1\%$的巯基乙酸可使半胱氨酸烫发剂烫发时间缩短1/3，卷发效率提高60%，产品的稳定性也大大地增加。

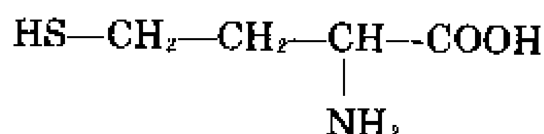
使用的半胱氨酸的同系物和衍生物包括如下化合物：



乙酰半胱氨酸



氨基甲酰半胱氨酸



高半胱氨酸



半胱胺

其中以乙酰半胱氨酸应用较广。乙酰半胱氨酸为略有特征气味的白色结晶，完全溶于热水，甲醇和乙醇，几乎不溶于乙醚，熔点109～110℃，$w=1\%$水溶液pH值为2.2。大多数有关乙酰半胱氨酸的烫发剂的专利报道：乙酰半胱氨酸用量质量分数为3%～20%，pH范围7.0～9.5。

2. 有关半胱氨酸及其衍生物安全性评价

使用半胱氨酸作烫发剂的主要原因是健康和安全因素。近年来，对它们的安全性进行

较详细的研究表明，其一次皮肤刺激性(表4－6－4)和急性经口毒性(表4－6－5)比巯基乙酸低。

表 4-6-4　一些烫发还原剂的一次皮肤试验结果*

化合物	24h	48h	72h	1周
半胱氨酸	0.0	0.0	0.0	0.0
半胱氨酸盐酸盐1水合物	0.0	0.0	0.0	0.0
N－乙酰－*l*－半胱氨酸	1.0	0.3	0.0	0.0
巯基乙酸铵	2.3	1.5	0.8	0.0

* 表中数字为Draize法得分：0：无刺激，1：很轻，2：轻度，3：中等，4：严重，平均分＝总分/动物数

表 4-6-5　几种还原剂经口急性毒性比较

化合物	$LD_{50}/mg\cdot kg^{-1}$小鼠	$LD_{50}/mg\cdot kg^{-1}$大鼠
巯基乙酸	250	250
l－半胱氨酸	3550	5560
乙酰半胱氨酸*	>3000	—

* 乙酰半胱氨酸急性毒性：腹膜内注射LD_{50}>3,000(mg/kg 小鼠)；静脉内注射LD_{50} 500～1,000(mg/kg 小鼠)

3. 半胱氨酸合成工艺的发展

在50年代，半胱氨酸的价格约为巯基乙酸的10倍。那时，半胱氨酸主要由胱氨酸还原制得，而胱氨酸主要由头发水解制取，头发来源主要来自我国和东南亚地区。到70年代，由于我国改进出口政策，不仅出售头发，而且出口头发水解产物和胱氨酸，售价上涨。日本被迫进口猪鬃生产半胱氨酸。1981年，Showa　Denko公司由氯乙醛通过氯丙氨酸合成*dl*－半胱氨酸。1982年，日本味素公司发展了发酵法将2－氯甲基丙烯酸和硫脲反应生产半胱氨酸。自此以后，在日本市场上开始有较充足的半胱氨酸供应，价格也基本上满足生产烫发剂的要求，促使日本在80年代以后，以半胱氨酸为还原剂的烫发制品有较大的发展。1992年2月，日本公布烫发剂标准中也包括半胱氨酸烫发剂。

二、含巯基乙酸铵烫发剂的加香和调色

含巯基乙酸铵烫发剂的加香和调色是一个较困难的问题。Sagarin和Balsam[10]曾发表了大量有关在碱性巯基乙酸铵溶液中香精原料对烫发液浊度、气味、色调和稳定性影响的结果，结果表明要完全掩盖巯基化合物的气味是不可能的，特别当烫发时整个头部都涂满烫发液，被还原的头发的气味会增强原有的气味。烫发剂的加香需特别注意。

调色常用的染料包括：Ext D&C Violet No.2,D&C Yellow No.10, F D&C Green No.3,FD&C Red No.19,FD&C Red No.28。使用时也需与香精配合，同时选择，并试验其稳定性、变色情况和浊度等。

第四节　各国烫发剂发展和有关法规

烫发剂在我国列入特殊用途的化妆品，需要申请特殊用途化妆品批准文号，方可出售。目前，我国烫发剂产品结构较单一。国家标准GB－11428—89《头发用冷烫液》标准规定：巯基乙酸铵含量，热敷型0.0850～0.1390g/ml，不热敷型0.0950～0.1390g/ml，含游离氨≥0.0080g/ml，pH值8.5～9.5；定型剂H_2O_2含量≥0.0150g/ml，pH值2～3。对巯基乙酸铵含量范围作了较严格的规定。

在国外，不同的国家有关法规有较大的差别，影响到烫发剂的发展。

(一) 美国和欧洲有关法规和发展情况[3]

在美国，烫发剂没有法规限制，只要安全使用，即可投放市场。在欧共体和欧洲一些国家中，对烫发剂的巯基化合物用量和产品的pH值都有规定，例如规定巯基化合物含量发廊用烫发剂质量分数≤11%，家用烫发剂质量分数≤8%，pH值9.5。欧洲一些国家有本国的规定，巯基化合物的含量和pH值略有不同。

在美国，烫发剂使用指引很详细和明确，经常指示使用者需带手套，在市场上配套出售，一套专用产品中包括头巾或预处理液、烫发液、活化剂、中和剂、塑料帽和手套。在欧洲，使用时只需要简单的使用指引，经常是烫发液与中和液分开出售，大包装较多。

在配方选择方面也有差别(配方4－6－1至配方4－6－5)。传统巯基乙酸铵烫发剂/酸性烫发剂的比例，美国为70/30，欧洲为90/10。由于配方的差别引起皮肤刺激作用的频度也不同，美国为4/10⁶，欧洲为1/10⁴。

配方4－6－1　　美国烫发剂通用配方(质量分数/%)

巯基乙酸铵(100%)	8.00	香精	按需要
氢氧化铵(25%)	5.00	着色剂	按需要
表面活性剂	按需要	去离子水	加至100.00

注：最佳烫发时间5～10min

配方4－6－2　　美国有缓冲作用的烫发剂配方(质量分数/%)

巯基乙酸铵(100%)	10.00	表面活性剂、香精	按需要
氢氧化铵(25%)	3.00	着色剂	按需要
二硫二乙酸铵	5.00	去离子水	加至100.00

注：最佳烫发时间15～60min

配方4－6－3　　欧洲含碳酸盐烫发剂配方(质量分数/%)

巯基乙酸铵(100%)	10.00	表面活性剂、香精	按需要
NH_4HCO_3	5.00	着色剂	按需要
NaOH	按需要	去离子水	加至100.00

注：最佳烫发时间12～25min

表 4-6-6 日本新的烫发剂标准[5]

组成		烫发剂						直发剂	
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
		二步冷烫型	二步冷烫型	二步温烫型	二步温烫型	二步冷烫型	二步生热型	二步冷烫型	二步温烫型
第一剂：卷发剂	还原剂	巯基乙酸	半胱氨酸 乙酰半胱氨酸	半胱氨酸 乙酰半胱氨酸	巯基乙酸	巯基乙酸	巯基乙酸	巯基乙酸	巯基乙酸
	浓度(在酸性时煮沸后的浓度) w/%	2.0～11.0	3.0～7.5 半胱氨酸浓度	1.5～5.5 半胱氨酸浓度	1.0～5.0	3.0～3.3	2.0～11.0	2.0～11.0	2.0～11.0
	pH值	4.5～9.6	8.0～9.5	4.0～9.5	4.5～9.3	9.4～9.6	4.5～9.4	4.5～9.6	4.5～9.6
	碱含量(消耗0.1mol/L盐酸的毫升数)/ml	<5	<12 (含不挥发无机碱)	<9 (含不挥发无机碱)	<5	<3.5～4.6	<7	<7	<7
	二硫二乙酸浓度(还原后还原剂) w/%	<4.0	<0.65 (以胱氨酸计)	<0.65 (以胱氨酸计)	<4.0	<0.5	<3.2～4.0	<4.0	<0.4
	其他						混合后温度升高 14～20℃	粘度 <40Pa·s	粘度 <40Pa·s
第二剂：中和剂	氧化剂	溴酸钠、溴酸钾、过硼酸钠							
	氧化活性	>3.5							
	pH值	pH: 4.0～10.5							
	氧化剂	过氧化氢							
	浓度	<2.5%							
	氧化活性	0.8～3.0							
	pH值	pH: 2.5～4.5							
操作温度		室温	室温	<60℃	<60℃	室温	加热:第一剂: 30～40℃,第 二剂: 室温	室温	<60℃

注：巯基乙酸含量质量分数大于7%，应与等当量二硫二己酸复配使用

配方4-6-4　　酸性冷烫剂配方

甘油单巯基乙酸酯(100%)	200份	表面活性剂,香精、着色剂	按需要
NH_4OH(25%)	按需要	去离子水	100份

注: 甘油单巯基乙酸酯单独包装,使用时混合,pH6.5~6.9

配方4-6-5　　中和剂配方(质量分数/%)

H_2O_2(50%)	4.00	H_3PO_4(调节pH值3~4)	按需要
水解动物蛋白	0.20	去离子水	加至100.00
珠光剂	0.50		

酸性冷烫剂和中和剂的基本配方,在美国和欧洲差别不大,欧洲家用产品活性物的含量较低。

(二) 日本烫发剂有关法规和发展情况

日本烫发剂法规较明确,1993年2月公布了新的烫发剂标准(表4-6-6)。规定了制剂含量范围,pH值,并把半胱氨酸烫发剂也列入标准。在新标准中半胱氨酸和乙酰半胱氨酸可用作主要活性物,允许使用温烫方法。

新标准规定的pH值范围也较宽,中和剂使用的过氧化物包括溴酸钠、溴酸钾、过硼酸钠和过氧化氢,大大地扩充了产品包括的范围,有利于产品发展和新产品的开发。

在日本,对以半胱氨酸及其衍生物为主要还原剂的烫发剂的性能和安全性的研究工作开展得较广泛,取得不少的成效。半胱氨酸的人工合成的进展,为半胱氨酸烫发剂的发展提供可靠的物质基础。半胱氨酸烫发剂在日本烫发剂市场的占有率约为20%。随着对半胱氨酸烫发剂配方的改进,半胱氨酸烫发剂会稳步地发展。

第五节　烫发剂配方实例

配方4-6-6　　烫发剂配方[11](质量分数/%)

	透明烫发液	透明烫发液	调理烫发液	烫发膏	珠光烫发凝胶/膏	烫发凝胶
巯基乙酸铵(60%)	—	—	12	14	—	
巯基乙酸	6.5	7.5	—	—	5	5
二硫二乙酸(60%)	—	—	1.5	—	—	—
氨水(相对密度0.880)	10.8	11.6	1.8	2.2	8.4	8.4
pH值	9.2	9.3	9.2	9.1	9.1	9.2
碳酸氢铵	-	4		—	—	—
月桂醇醚-12	—	0.5	0.75	—	—	—

续表

	透明烫发液	透明烫发液	调理烫发液	烫发膏	珠光烫发凝胶/膏	烫发凝胶
硬脂酰胺丙基三甲基胺乳酸盐	—	—	0.5		—	—
油醇醚-20	0.6	—	—	—	0.4	—
月桂醇醚-75	0.6		—	—	—	1
十六醇	—	—	—	—	0.4	—
PEG-15椰基胺	—	—	—	—	0.5	—
白矿油		—	—	5	2	—
羊毛油	—	—	—	1	—	—
硬脂酸单甘酯、PEG-100硬脂酸酯				2.5		—
聚丙烯酸树脂(Carbopol 941)	—	—	—	—	1.6	1.6
硅酸铝镁	—	—		1.2	—	—
$EDTA-Na_2$	0.1	—			0.1	0.1
庚酸钠	—	0.15	0.1	0.1	—	—
香精	0.3		0.25	0.5	0.25	
去离子水	加至100	100	100	100	100	100

配方4-6-7　　中和剂配方[11](质量分数/%)

	1	2	3	4	5
过氧化氢(35%)	4.5	6	—	6	5
溴酸钠	—	—	10	—	—
对乙酰氨基苯乙醚(非那西丁)	0.02	0.02	—	0.04	0.02
锡酸钠	—	0.005		0.005	0.005
磷酸	0.06(pH3)	—	—	至pH3	至pH3
柠檬酸	—	至pH3.2	—	—	—
壬基酚醚-9	—	1	1	—	0.5
乙醇(95%)	—	3	—	—	—
水解蛋白		—	2		—
羟乙基纤维素		—	0.5	—	—
硬脂酸单甘酯、PEG-100硬脂酸酯		—	—	6	—
苯乙烯钠/丙烯酸/二乙烯苯共聚物、壬基酚醚-4-硫酸酯铵盐	—	—	—	—	0.2
去离子水	加至100	100	100	100	100

配方4-6-8　　温烫型烫发液(质量分数/%)

亚硫酸钠	6.5	吐温-60	0.5
氨水(24%)	10.0	香精	适量
碳酸铵	2.0	去离子水	80.0
三乙醇胺	1.0		

配方4-6-9　　温烫型烫发液(质量分数/%)

	烫发液	烫发膏
亚硫酸钠	6.0	5.5
碳酸铵	2.0	—
碳酸钾	0.5	—
氨水(24%)	12.0	—
亚油酸钾	16.0	40.0
蓖麻油	1.8	14.0
羊毛脂	0.6	2.6
非离子表面活性剂	3.0	3.2
肉豆蔻酸异丙酯	—	3.0
十六醇	—	1.0
硬脂酸单甘酯	—	0.6
硬脂酸聚乙二醇酯	—	1.0
EDTA-Na_4	0.1	0.1
香精	适量	适量
去离子水	58.0	29.0

配方4-6-10　　烫发剂(还原液)[12](质量分数/%)

巯基乳酸	12.50	二丙二醇单甲基醚	5.00
氢氧化铵(28%)	1.50	丙二醇	5.00
氨基甲酸铵盐	5.00	脂肪醇聚乙二醇醚	1.00
尿素	4.30	去离子水	加至100.00
聚(二甲基二烷基氯化铵)	0.50		

配方4-6-11　　冷烫液[13](质量分数/%)

巯基甘油甲氧基醚	5.00	氢氧化铵(调节pH值)	pH9
EDTA	0.50	去离子水	加至100.00
碳酸氢铵	3.00		

配方4-6-12　　低气味烫发液[14](质量分数/%)

巯基乙酸氨	10.00	香精	0.30
氢氧化钠(50%)	1.50	*l*-半胱氨酸	5.00
乙酰胺丙基三甲基氯化铵(Incromectant AQ)	1.00	去离子水	加至100.00
甘油	2.00	氢氧化铵	加至pH9.1
吐温-20	0.90		

配方4-6-13　　烫发剂[15](质量分数/%)

巯基乙酸铵(50%)	20.00	PEG-40蓖麻油	1.00
氢氧化铵(25%)	2.00	叶绿素铜钠	0.05
碳酸氢铵	5.00	香精	0.30
$C_{9\sim10}$烷基聚葡糖苷	1.00	去离子水	加至100.00
1,3-二丁醇	2.50		

配方 4-6-14　　烫发液(还原剂)[16](质量分数/%)

巯基乙酸铵(80%)	6.30	聚氧乙烯毛羊脂	0.30
氢氧化铵(25%)	1.20	羧甲基纤维素钠	3.75
单乙醇胺(80%)	2.25	去离子水	加至100.00

配方4-6-15　　双组分烫发液(还原剂)[17](质量分数/%)

组分A	巯基乙酸铵(71%)	11.00
	半胱氨酸盐酸盐一水合物	2.50
	丙二醇	2.50
	氢氧化铵(25%,调节pH值)	pH5.5
	去离子水	加至27.80
组分B	碳酸铵	5.00
	季铵化聚合物	0.50
	椰油基甜菜碱	0.80
	甘油二乙酸酯	0.20
	1,3-二丁醇	1.00
	丙二醇	0.50
	非离子表面活性剂	0.80
	氢氧化铵(25%,调节pH值)	pH8.3
	去离子水	加至72.20

注: 组分A和B分别包装,使用前混合,混合后pH7~8,对头发损害小

配方4-6-16　　双组分烫发剂(还原液)[18](质量分数/%)

组分A	巯基乙酸铵(50%)	27.00
	氢氧化铵(调节pH9.5)	1.70
	香精	0.20
	聚氧乙烯壬基酚醚	0.80
	去离子水	70.30
组分B	三甲基十六烷基氯化铵	1.00
	椰油基甜菜碱	1.00
	马来酸	4.00
	聚氧乙烯壬基酚醚	0.80
	香精	0.20
	去离子水	93.00

注: 使用前将A和B混合;A/B=90/10时pH值9.4;A/B=40/60pH值6.8,根据需要调节

配方 4-6-17　　冷烫液[19](质量分数/%)

2-氨基-*N*(2-巯基乙基)乙酰胺盐酸盐	17.00	香精	0.80
油基-十六烷基二甲基(羟乙基)氯化铵	0.30	去离子水	加至100.00
防腐剂	0.20		

配方4-6-18　　无气味冷烫液[20](质量分数/%)

假硫脲基乙酸 (Pseudo-thiohydantoic acid)	8.65	乳化剂	0.90
氢氧化铵(28%)	6.00	碳酸铵	2.50
丙二醇	1.00	乙醇	5.00
白矿油	0.70	香精、着色剂	适量
		去离子水	加至100.00

配方4-6-19　　半永久性烫发剂[21](质量分数/%)

氨基乙基硫醇	2.00	碳酸氢铵	3.00
角蛋白水解液	1.00	精氨酸	适量
硬脂基三甲基氯化铵	1.00	香精	0.2
聚氧乙烯月桂醇醚	1.00	去离子水	加至100.00

配方4-6-20　　烫发用头发保护剂[22](质量分数/%)

α-氨-ε-己内酰胺	2.00	香精	0.80
乳酸(90%)	2.20	去离子水	加至100.00
泛醇	1.00		

注: 在头发还原后，中和处理前使用

配方4-6-21　　烫发后除臭剂[23](质量分数/%)

柠檬酸	0.50	异硬脂醇异硬脂酸酯	2.00
2,6 二甲基 壬醇 2	0.04	去离子水	加至100.00
月桂醇硫酸酯钠盐	3.00		

配方4-6-22　　气雾剂型烫发液[10](质量分数/%)

巯基乙酸单乙醇胺	8.0	邻苯二甲酸二辛酯	3.0
二硫二乙酸单乙醇胺	3.2	肉豆蔻酸异丙酯	1.7
单乙醇胺	2.3	丙烷-丁烷(推进剂)	7.0
月桂醇醚-23	1.0	去离子水	加至100.0
香精	1.0		

参 考 文 献

〔1〕 Edman,W.W.et al, Permanent Wave Review,Cosmetics & Toiletries, Vol,100,No.4,23～29 (1985)

〔2〕 Lee, A.E.et al, Permanent Wave: An Overriew, Cosmetics & Toiletries Vol.103, No.3, 37～56(1988)

〔3〕 Marti, M.E.et al, Comparison of Permanent Waving Products: USA vs.Euope, Cosmetics & Toiletries, Vol.105, No.5, 113～120(1990)

〔4〕 Wickett, R.R.et al, Disulfide Bond Reduction In Permanent Waving, Cosmetics & Toiletries, Vol.106, No.7,37～47(1991)

〔5〕 Iwasaki, A., Cysteine Wave Lotions: Past Improvements and Future Prospects, Cosmetic & Toiletries, Vol.109, No.3, 69～78(1994)

〔6〕 Robbins, C.R., Chemical and Physical Behavior of Human Hair, 2nd Ed., Spring－Verlay, New York, 1988,pp.69～101
〔7〕 Heilingotter,R., Permanent Waving of Hair in The Chemistry and Manufacture of Cosmetics Vo1.4,2nd Ed., edited by de Navarre, M. G.,Continental Press 1975,pp.1167～1227
〔8〕 Feughelman, M., A note on the Permanent Setting of hair, J Soc Cosm Chem, 41,209～212(1990)
〔9〕 Wilkinson, J.B. eds, Permanent Waving and Hair Strengtheners, in Harry's Cosmeticology, 7 th, Chemical Publishing Company, Inc., New York, 1982, pp.555～586
〔10〕 Gershon, S.D. et al, Permanent Waving, in Cosmetic Science and Techno logy, Vol.2, 2 nd Ed., edited by Balsam, M.S. et al, Wiley Interscience, 1972,pp.167～250
〔11〕 Williams, D.F., Chemistry and Technolog of the Cosmetics and Toiletries Industry, Blackie Academic & Professional,1992, pp.80～85
〔12〕 DE 4,109,365(1992)
〔13〕 EP 461,526(1991)
〔14〕 CA 2,039,121(1992)
〔15〕 EP 515,768(1992)
〔16〕 JP 05,331,029(1993)
〔17〕 DE 4,303,828(1993)
〔18〕 DE 4,300,320(1993)
〔19〕 FR 2,668,929(1992)
〔20〕 CN 1,056,415(1991)
〔21〕 JP 63,145,079(1988)
〔22〕 DE 3,908,974(1990)
〔23〕 WO 94 02,114(1994)

第五篇　口腔卫生制品

第一章　牙齿和口腔卫生

牙齿和口腔卫生对人体健康的影响已日益受到医学界和公众的关注。牙齿腐蚀和一些牙齿及口腔的疾病已被认为是人类最常见的疾病。有时口腔疾病发展或恶化比其它疾病慢，往往不为人重视，以致发展得较严重后才求医治疗。牙齿和口腔健康不良，如牙齿蛀蚀脱落，不仅影响外表美观，而且还因咀嚼食物不完全引起消化不良，减低养分的吸收，影响人体的健康，有时还会造成难忍的疼痛。一般，口腔卫生制品大多数都是日常使用的、以防止和控制口腔疾病为主的产品，当然也包括一部分药物。因此，研究关于口腔内使用的制品时，必须考虑化妆品学和牙科医学两个方面。近几十年来，口腔生物化学的发展，增加了人们对口腔疾病病理的了解，对发展口腔卫生制品起了很大的促进作用。化妆品化学家的任务是预防和控制口腔疾病，发展日常家用的口腔卫生制品，例如各种牙膏和漱口剂等。

第一节　口 腔 环 境

一、牙齿及其周围组织的结构[1~4]

牙齿是由钙化的硬固物质构成，其主要结构包括釉质(Enamel)、牙本质、牙骨质和齿髓四部分组成(图5－1－1)。牙本质构成牙的主体，整个牙齿牢固地固定在上、下颚骨中，露在牙肉外面部分称为齿冠(Crown)，嵌人颚骨中看不见的部分称为牙根、中间部分称为牙颈部。牙冠部分的牙本质被牙釉质覆盖着，牙根部分的牙本质被牙骨质(Cementum)覆盖着。牙齿中有牙髓腔，还有血管和神经相通。

(一) 釉质

釉质(Enamel)覆盖于牙冠表面，是人体中最坚硬的钙化组织。釉质在牙顶尖和切缘处最厚，牙颈部附近较薄，而牙根部分为一薄层牙骨质所保护。

釉质的颜色与其钙化程序有关，钙化程序越高，釉质越透明，能透出牙本质的浅黄色；若釉质矿化不完全或轻度脱矿时则釉质呈现白色不透明。釉质中无机物约占质量分数为96%，有机物和水不到4%。无机物存在的主要形式为羟磷灰石[$3Ca_3(PO_4)_2\cdot Ca(OH)_2$]结晶。羟磷灰石可进行离子交换，如阴离子$F^-$和$CO_3^{2-}$可取代$OH^-$，阳离子$Zn^{2+}$和$Mg^{2+}$可取代$Ca^{2+}$。这些离子的交换作用可能影响到龋病的敏感性，例如用F^-取代OH^-，取代程序对釉质是否易受损伤有一定的影响。

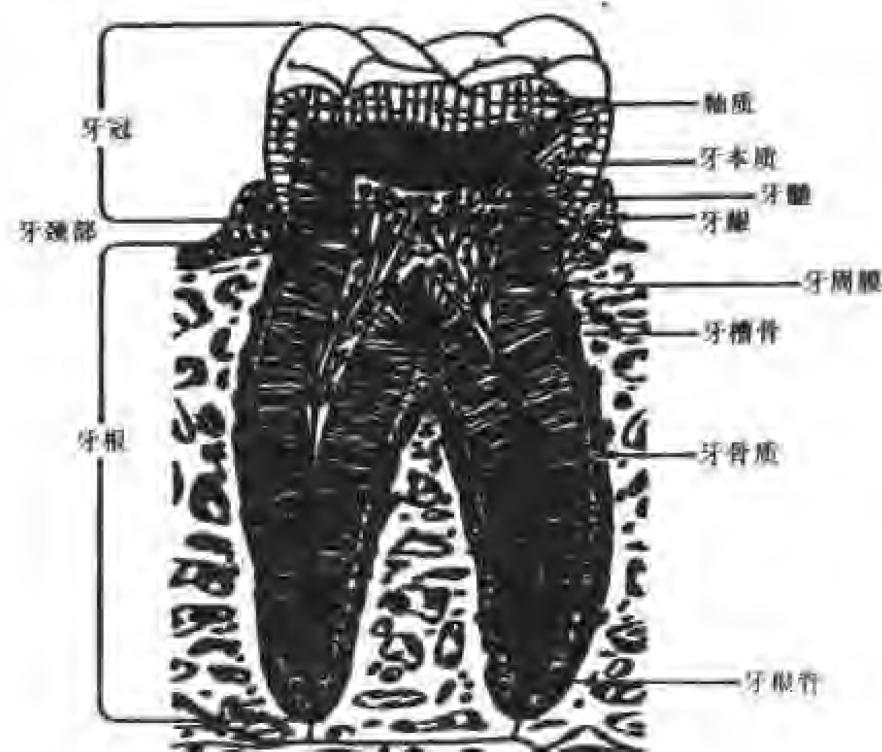


图 5-1-1　牙齿及牙周组织断面图

釉质中还含有10多种微量元素，有部分是固有的，有部分是通过离子交换引入的。除上述提及的元素外，还含有硫(约270×10^{-6})、氯(4400×10^{-6})、钾(370×10^{-6})、锶(560×10^{-6})。这些微量元素的生物学作用还不清楚。釉质中的有机物主要是蛋白质。釉质虽然钙化度较高，但仍有渗透性，其渗透性随年龄增长而降低。

釉质表面有很多水平的凹陷，为牙面平行线，在唇颊部较明显，以牙颈部较密、至殆面或切缘逐渐稀疏。釉质的表面，特别是殆面，有圆形小窝和狭窄的裂沟。裂沟的形状不同，有的较浅，开放呈漏斗状；有的窄长，口小底大，达到釉质深部，距牙本质较近。这种窝沟开口直径仅15～75μm，不易清洁牙齿，故为龋齿发病创造条件。

釉质组织结构的基本单位是釉柱，釉柱是由与牙齿表面呈垂直取向的羟磷灰石晶柱构成。釉柱起自釉牙本质界，贯穿釉质全层，达到釉质表面，呈放射状排列，根据解剖部位不同，排列方向也不同。釉柱的直径平均为4～6μm，由于釉质表面比釉牙本质界处的表面积大，因此，釉柱的直径在表面较深部为大。微晶柱可不断长大，互相接触，柱间质为有机物和水。

经大量研究表明，釉质是有代谢的生活组织，因为没有细胞和血液循环，故其代谢能力很低。

(二) 牙本质

牙釉质(Dentine)以内为牙本质层，构成牙齿的主体，其为淡黄色，硬度比釉质低，稍有弹性。牙本质含无机物质量分数约为70%，主要为羟磷灰石；含有机物质量分数约为30%，主要是胶原蛋白和水，其次为糖蛋白和糖胺多糖等。

牙本质主要由牙本质小管、造牙本质细胞和胞间介质所组成。

牙本质小管贯穿牙本质全层，小管近牙髓一端较粗，近表面较细、且排列疏松，每单位面积内的管数较少。牙木质小管沿途伸出许多分枝，与邻近小管互相吻合。造牙本质细胞突起伸入小管内，部分终枝胀大埋入釉质内形成釉梭。

牙本质胞间介质由基质和胶原纤维组成。胶原纤维围绕在血管周围、交织成网，近釉

质处胶原纤维排列与牙本质小管平行，钙化均匀。造牙本质细胞突起周围，牙本质钙化度高，构成牙本质小管的管壁，为管周牙本质，其余部分为管间牙本质。

牙本质的羟磷灰石也含有各种元素，由于牙本质不与口腔唾液直接接触，这些元素来自人体的系统吸收，最明显的是氟的含量与饮用水源氟化物含量有关，牙本质的氟含量较釉质高(表5－1－1)。釉质的氟含量为平均值，釉质表面氟含量较内层高10倍。要使较软和较易受损伤的牙本质组织含氟量较釉质高，这些氟化物只能来自系统吸收，这对牙齿的保护有很大的作用。表5－1－2列出釉质和牙本质的组成差别。

表 5-1-1　　釉质和牙本质氟化物含量与饮用水氟化物含量的关系

	氟化物浓度/mg·kg⁻¹水		
饮用水	0.0～0.3	1.1～1.2	2.5～5.0
釉质	100	130	340
牙本质	210	360	760

表 5-1-2　　牙本质和釉质的性质与组成的主要差别

	牙本质	釉质
硬度：Knoop's氏硬度	55.60	250～300
Moh's氏硬度	2	4
相对密度	2.14	2.9～3.0
无机物w/%	68	96
磷w/%	11.5	16.5
钙w/%	24	35
氟含量/$mg \cdot kg^{-1}$	240	100
蛋白质含量w/%	20	1
蛋白质类型	胶原	角蛋白

(三) 牙骨质

牙骨质(Cementum)被覆牙根表面，硬度与骨相似。牙骨质虽是牙体组织的一部分，但由于它参与了使牙齿稳定牙槽窝内，有承受和分散殆力的生理功能，还参与牙周病变的发生和修复过程，故也可将牙骨质视为牙周组织。牙骨质在近牙颈部处与釉质交界，该处牙骨质最薄，向根部逐渐增厚。牙骨质内只有少量细胞，无血管、神经及淋巴，代谢很低，没有生理性的改建。它的新生有赖于牙周膜中的细胞分化造牙骨细胞，在原有的牙根表面沉积新的成层的牙骨质。新生的牙周膜纤维也得以附着于牙齿。

(四) 牙龈

牙龈(Gingiva)是由覆盖牙槽突和牙颈部的口腔粘膜上皮及其下方的结缔组织构成的。它由游离龈(即边缘龈)、附着龈和牙间乳头三部分组成。牙龈疾病是牙周疾病中的一大类别。

(五) 牙周膜

牙周膜(Periodontal membrane)又称牙周韧带，它是位于牙根和牙槽骨之间的薄层致密结缔组织，它与牙龈中的结缔组织相延续。牙周膜含有大量的成束状的胶原纤维，称为主纤维束。它们一端埋入牙骨质，另一端埋入牙槽骨，从而，起到连接牙齿和牙槽骨的

作用。在受压部位，牙周膜具有缓冲压力的作用，避免牙槽骨受到过大的冲击，对根尖孔及牙周膜内的血管和神经也可起保护作用。牙周膜内的细胞具有较强的合成胶原的能力，在一生中不断形成新的主纤维、牙骨质和改建槽骨，这种功能对牙周组织的修复十分重要。

(六) 牙槽骨

牙槽骨(Alveolar bone)是上、下颌骨包绕牙根的突起部分，也称牙槽突。它是牙周组织中，也是全身骨骼系统中代谢和改建最活跃的部分。牙槽骨的发育、消失以及形态改变，均随牙齿的位置和功能状态而变化。

(七) 牙髓

牙髓(Pulp)组织为一种特殊分化的，对刺激极易产生反应的疏松结缔组织，位于牙髓腔中，为厚而坚硬的牙本质所包绕。牙髓为疏松结缔组织，和身体其它结缔组织一样，具有较强的修复、再生能力。牙髓也是由细胞、纤维和不定形基质组成。细胞是以呈网状的成纤维细胞为主，此外还有防御细胞、贮备细胞，以及牙髓特有的高度分化的造牙本质细胞。造牙本质细胞不断地形成牙本质，并有细胞浆突起伸入到牙本质小管内，将牙髓与牙本质紧密联系起来，形成称为牙髓-牙本质复合体的结构和关系。牙髓组织中有丰富的神经，有主神经分布于牙髓血管壁;感觉神经是三叉神经第二支和第三支的分支。牙髓感觉神经中的较细神经纤维，当其受刺激时，可将冲动传入大脑中枢，经反射而发出疼痛信号。

二、牙菌斑和牙石

口腔是一个复杂的环境，它经常处于湿润状态，又有合适的温度，故宜于多种细菌和真菌的寄生。每天进食和咀嚼摩擦，口腔内长期存在一些机械刺激因素，同时，也经常接受冷热温度或酸辣等因素的刺激。上述这些因素使牙齿和口腔粘膜直接受到威胁而可能引起疾病。但事实上并不那么严重，这主要因机体本身具有天然抵抗力，另外，唾液的作用也是抗病的因素之一。

(一) 唾液

唾液(Saliva)是由三对大的唾液腺，即腮腺、颌下腺、舌下腺以及许多分布在上下唇、颊、舌、颚等处的小唾液腺的分泌液组成的混合物。唾液作为牙齿周围环境的一部分，是保持口腔健康主要因素之一。唾液是不断产生的，牙齿周围的环境不是静态的，而是动态的，这使得口腔生物化学过程的研究更加复杂。

唾液的成分比较复杂，由于上述各类腺分泌液的组成不同，分泌速度随时间和外界刺激作用而变化，每个人的唾液分泌量和组成都有差异，很难获得唾液成分的统一数据。唾液的主要成分是水，还有细菌，粘多糖，蛋白质，多种酶，无机物质如钙、钠和钾，氯离子和磷酸离子，另外，还有上皮细胞、白细胞等。唾液量及流率与身体的生理和病理状况有关。健康成人的唾液流率平均每分钟0.3ml(0.08～1.85ml/min)。

唾液的有机组分是构成获得性薄膜和牙菌斑的组分。磷酸钙的存在被认为是控制龋病和牙石的重要因素。唾液流不足，食物碎片从牙面上除去能力下降，酸碱性的缓冲能力下降，Ca^{2+}和PO_4^{3-}减少，这可能会更易引起龋病。

唾液的主要功能是有机械清洗口腔，抑制口腔细菌繁殖，参与食物消化过程的作用。Dawes[3]认为唾液能抗龋病，包括增加碳水化合物(糖类)清除速度，降低发酵过程酸的

生成，缓冲牙菌斑产生的酸造成唾液的pH值下降，增加牙菌斑中(原糖)酵解的速度。因而，减少了牙菌斑在临界pH值下附着于釉质的时间，增加釉质耐酸脱矿质的能力，增加牙菌斑液中羟磷灰石或氟磷灰石的饱和度，促进隐蔽表面开始龋病病变重新矿化，增加对口腔细菌的清除作用。

(二) 获得性薄膜

大量实验已证实，在经过彻底清洗和抛光的牙面上，数分钟内即开始形成一层无结构、无细胞的薄膜，一般厚度为1～3μm，并迅速成层增厚，这层膜称为获得性薄膜 (Acquired pellicle)。该薄膜开始形成时是不含细菌的。它来源于唾液中的糖蛋白。该膜是细菌在牙面附着时所必须的条件。在薄膜形成约1～2h后，即可有细菌牢固地附着其上。

用w=2%～5%盐酸可从剥落牙齿表面除去获得性薄膜，从提取物的分析结果，可证实获得性薄膜富含谷氨酸和氨基丙酸类蛋白质，小量含硫氨基酸，还有碳水化合物和构成细胞壁的成分胞壁酸(即2－葡糖胺－3－乳酸醚)。一般刷牙是很难除去获得性膜膜的，需用磨料。化学除去法容易造成釉质的损伤。

获得性薄膜是釉质磷灰石选择吸附唾液中蛋白质所形成的薄膜，它对细菌也有选择性吸附的作用。只有少数几种细菌有直接吸附于薄膜的能力。最初附着的是革兰氏阳性球菌，如血链球菌、轻链球菌等。附着机制十分复杂，通过综合的识别系统使粘附具有特异性。

(三) 牙菌斑[5]

牙菌斑(Dental plaque)[5]是获得性薄膜对细菌的附着而形成的菌斑。根据美国FDA口腔卫生产品专家组的定义，牙菌斑是在牙齿表面存在的柔软和粘性的物质，容易用牙刷或牙线等机械方法除去，但不容易用水或其他嗽口液除去。牙菌斑的组成是多种多样的，它含有蛋白质、碳水化合物、微生物凝集块，其他有机物和无机物。牙菌斑的量和生物化学以及细菌组成随着生成位置、菌斑和年龄长短、饮食的构成和其他因素而变化，但很难找到牙菌斑的形成与特定口腔条件的关系。

牙菌斑可看作是细菌的生态环境，细菌在此生态环状中生长、繁殖和衰亡，并在其中进行复杂的代谢活动。最初，附着在牙面上的主要是革兰氏阳性球菌，如血链球菌等。后来，细菌代谢产生的菌斑基质，又进一步有助于细菌定居及其他细菌的粘附。

牙菌斑的组成随菌斑的成熟而改变，菌斑中的细菌会发生变化，早期为需氧的球菌，随着菌斑的加厚，为厌氧菌生长创造了条件，革兰氏阳性菌让位于革兰氏阴性菌，后者是致病细菌，对软组织(如牙龈)有诱发炎症的毒性。

唾液内的细菌附着于牙面是一个复杂的物理化学过程，首先要求有合适的牙面。牙菌斑最初在牙面形成时，主要为龈上菌斑(Supragingival plaque)，当堆积日久的菌斑引起牙龈炎症，使龈沟加深，龈沟液增多后，菌斑也逐渐向龈下延伸发展。龈下的环境有利于菌斑中革兰氏阴性厌氧菌及螺旋体等的繁殖，使龈下菌斑(subgingival plaque)的毒性大于龈上菌斑。龈下菌斑能造成深部牙周组织的破坏。龈沟的病理性增深，形成牙周袋(Periodontal pockets)，这是牙周炎最重要的临床表征之一。龈下菌斑可分为附着菌斑(Attached plaque,简称AP)和非附着菌斑(Loosely attached plaque,简称LAP)，LAP的致病能力为AP的3～60倍。

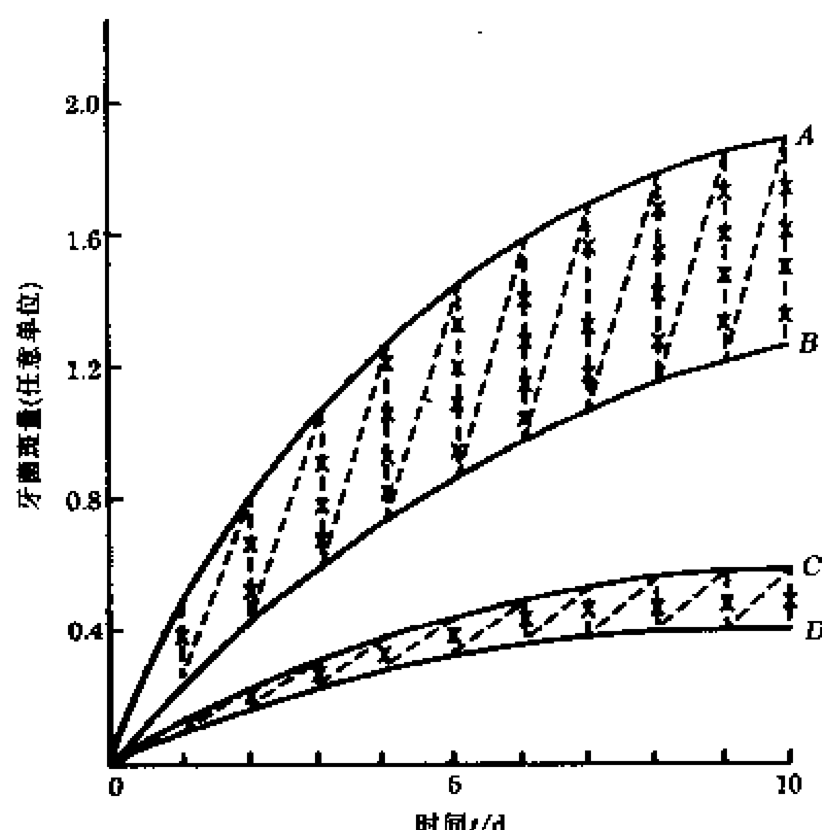


图 5－1－2 刷牙过程牙菌斑形成的图象(每天刷牙一次)

A—刷牙前牙菌斑的积聚

B—刷牙后保留的牙菌斑

C,*D*—较彻底的刷牙过程,意义与*A*,*D*相同

(…): 每天牙菌斑的积聚

(…×…×…): 每天刷牙除去的牙菌斑

实际上,牙菌斑的形成总是受到外界的干扰,如每天刷牙,使牙菌斑减少,每天又不断形成新的牙菌斑。Rosa等人[3]提出了如图5－1－2所示牙菌斑形成的图象。这个模型假定每天刷一次牙,开始将牙清洁干净,在刷牙以后,牙菌斑马上生长,在刷牙间隙时间内,牙菌斑生长很快,每天刷牙只能清除部分牙菌斑,不能完全清除,造成牙菌斑的积聚,图5－1－2曲线(*A*)和(*C*)代表每次刷牙前牙菌斑的积聚,曲线(*B*)和(*D*)代表每次刷牙后牙菌斑的积聚。最后,牙菌膜趋向于稳定。除非使用专门的方法更彻底地清除干净,否则,日常刷牙只能使牙菌膜保持在某一水平上。

随着时间的延长,菌斑成分和厚度随之改变和增厚,菌斑致密度也相应地增加,大多数人在牙齿表面形成"核心"(Core)。这些"核心"含有活性有限的细菌、死细菌、基质、白细胞、和由唾液腺分泌出来无活性的物质,这些"核心"无病理性活性,然而,牙菌斑表面是载带活性细菌的主要地方,它虽在整个牙菌斑中占有不大的份额,但这部分牙菌斑是致病的原因。牙菌斑与牙周炎、牙龈炎的直接定量关系还不明确,但更重要的是了解口腔内实际的卫生环境和含菌情况。当牙菌斑含有链球菌属和乳酸(杆)菌属时能使糖类等碳水化合物发酵,并产生有机酸,使口腔pH值降低(约至4.6)。这时,牙釉质开始脱矿质作用,形成白点状的损害,继而发展成较大龋病损伤。氟化物有增加釉质耐酸性和使早期损伤重新矿化的活性。

(四) 牙石[2,6]

牙石(Calculus或tartar)是沉积在牙面上的钙化的或正在钙化的菌斑及软垢。其中质量分数为70%～90%的为无机盐,其余为有机物和水。无机物的主要成分为钙、磷,并有少量镁、钠、碳酸盐和微量元素。早期的钙和磷以透钙磷石($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$)、八钙磷酸盐[$Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4$]形式存在,也可能形成磷钙矿[$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$],最后阶段为磷灰石[$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$]。氟的存在($400\times10^{-6}$)有助于这样的转变。

余下的约占质量分数20%的牙石的有机基质包括碳水化合物、蛋白质、脂质和细菌。龈上牙石的典型性质和组成(以质量分数计): 相对密度1.09～1.33,有机物11%～20%,$CO_2$2.0%～3.7%,钙26.9%～28.0%,磷14.9%～16.0%,钠2.09%～2.58%。

牙石以龈缘为界分为龈上牙石和龈下牙石。龈上牙石色较浅,也可因吸烟或食物着色而呈深色,在唾液腺导管开口相对应处的牙面上堆积较多。龈下牙石体积较小,多呈深色,常在表面凹凸不平的牙骨质附着较牢固,有时与牙骨质面呈犬齿交错的镶嵌式附着,刮除

较困难，有时会把小块牙骨质撕脱。

牙斑的形成是很快的过程，当釉质表面的牙菌斑开始矿化时，即可观察到牙菌斑的形成。矿化机理有一些假说：(A)唾液中CO_2的损失使口腔内pH值升高，引起磷酸钙沉积。(B)由于细菌等的蛋白质分解所产生的氨，可使唾液或龈沟液的pH升高。(C)菌斑内的磷酸酶(如酸性磷酸酶、焦磷酸酶和碱性磷酸酶)可水解有机磷，增加磷离子的浓度，菌斑的磷酸酶浓度(特别是碱性磷酸酶)越高，活性越大，生成牙石的倾向也就越大。脂肪酸可促进钙化过程。现今，较为广泛接受的钙化机理是晶种机理，即必须存在钙化的晶种，以晶种为核心钙化，使矿物质沉淀。菌斑中的细菌、上皮细胞、食物碎屑和细胞间质可能为主要的晶种核心物质。

牙石的致病作用主要是由于它表面所覆盖的菌斑，其多孔结构容易吸附大量的细菌毒素，加上牙石本身坚硬粗糙，构成对牙龈的刺激，促使牙骨质与牙龈之间形成牙周袋，一些食物碎屑和细菌漏入其中。牙周炎与牙石的关系密切，但对牙石存在到什么程度可能引起牙周炎还不清楚，有时甚至龈上不存在牙石也会出现牙周炎。龈下牙石的作用是慢性的，对牙周炎的发展有促进作用，但可能不是其致病的原因。

牙科医生处理牙石唯一的方法是用机械方法，现今也有一些化学制剂抑制牙菌斑和牙石的生长，但常规刷牙和漱口还是主要的预防方法。

第二节　口腔健康

牙病的患病率高，分布极广，是人类最常见的疾病之一。据近年来的调查资料反映，在工业发达国家中，龋病的患病率在70%～80%。在我国，建国以来的多数调查资料表明患病率在38%左右。最主要的牙病为龋病和牙周疾病(包括牙龈炎和牙周炎)。处理和治疗这些牙病是牙科医生的任务，化妆品化学家的作用是配制预防这些牙病的产品，通过日常的使用，达到预防牙病或减轻已有牙病的目的。了解这些牙病的成因和预防方法，对设计和生产这类预防性产品是很有帮助的。

一、龋　病[2,5]

龋病(Dental caries)是牙齿钙化组织的疾病。龋的主要病理变化是硬组织脱矿，脱矿后有机物质受各种酶的作用而分解，使牙齿原有的结构破坏。随着咀嚼食物时的撞击，唾液的冲洗，最终组织崩解而形成龋洞。这种破坏过程由表及里缓慢地进行。由于牙齿各种硬组织所含的结构不同；一般说来，有机物质越多，病变发展越快。

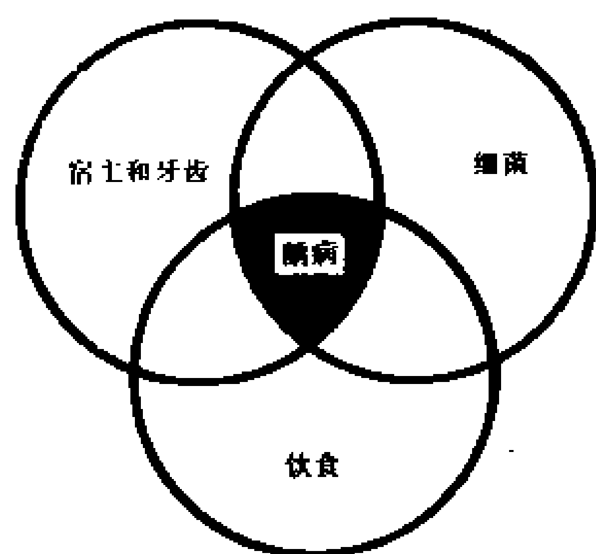


图 5－1－3　龋病三联因素的相互关系

有关龋病病因的理论主要考虑口腔中各种化学反应生成物对牙齿的溶解侵蚀作用。现今较广泛地被接受的理论是Keyes提出的三联因素学说(图5－1－3)。大量实验资料和临床资料表明，在无菌下条件饲养的实验动物不发生龋病，即使以高碳水化合物饲

养仍不发生;其次，用致龋病菌感染的动物，但通过胃管给动物投入碳水化合物，实验动物仍然不发生龋病;此外，不同个体或实验动物之间，同一口腔中不同牙齿，以及同一牙齿的不同牙面，其患龋情况皆不相同，这说明宿主的因素也具有重要的作用。饮食、细菌和宿主三种因素同时存在时，龋病才会发生。

牙菌斑含有链球菌和乳酸(杆)菌属，这些菌属能使碳水化合物发酵(特别是蔗糖)，并产生有机酸(图5－1－4)，产生的有机酸使口腔pH值下降，当pH值下降约至4.6时，牙釉质开始脱矿质作用，开始时形成白点状损伤(称为白垩斑)，病变继续发展，产生较大的中度龋和深龋。如果不及时进行治疗，龋病发展会使整个牙齿被破坏。

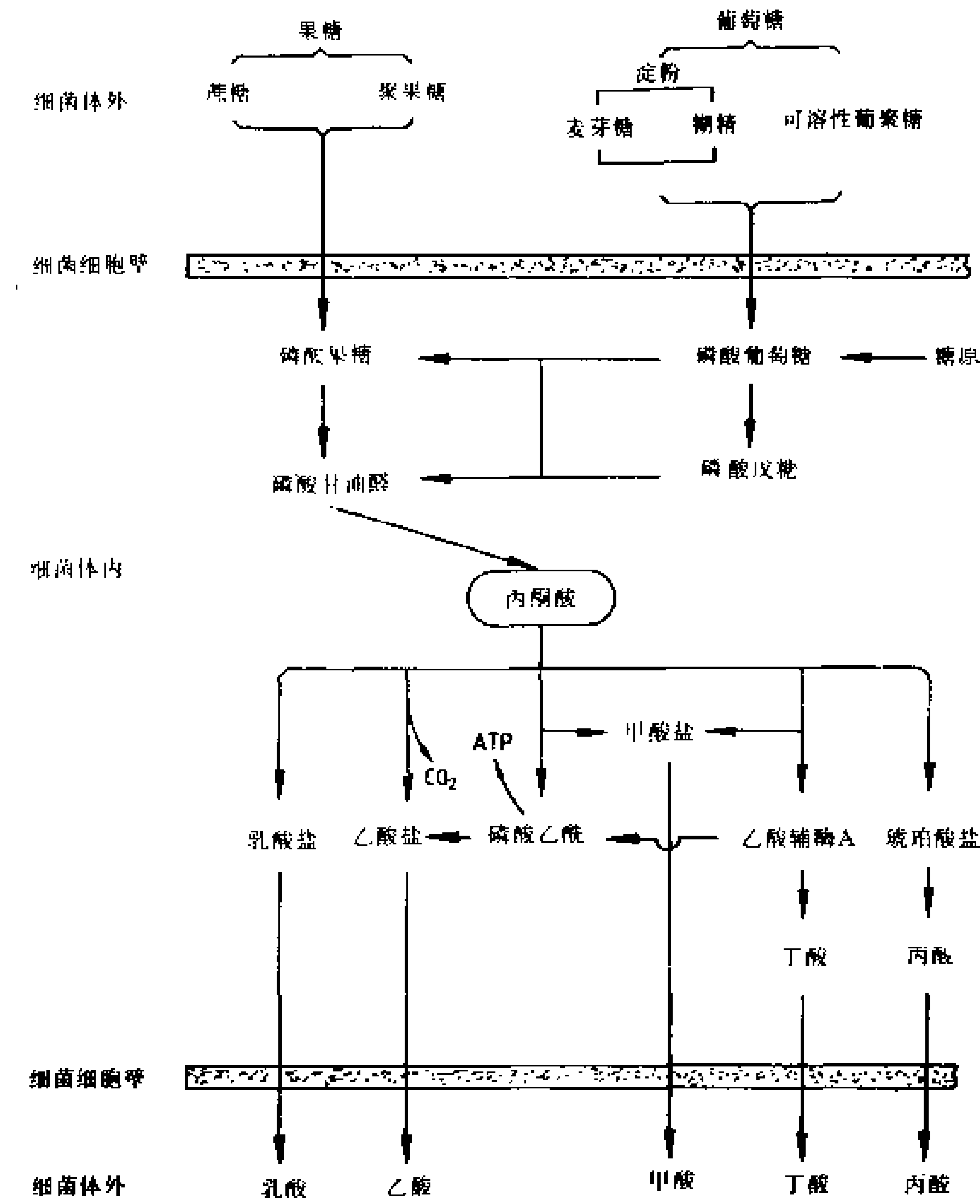


图 5－1－4 牙菌斑内产酸机理

根据上述龋病病因学观点，三种发病因素(宿主、细菌和饮食)相互作用，相互影响，只有在三者共存的条件下才能发生龋病。换句话说，打破其中一个因素，如增强牙齿结构或改变龋病发生的生态环境等，则龋病不易发生。任何预防方法，都力求简便易行，便于推广。龋病预防应从以下的几方面着手。

(1) 减少可发酵碳水化合物的摄入量

在工业发达的国家里，龋病广泛流行。这同饮食结构有很大的关系，如碳水化合物，特

别是蔗糖消耗量增长，以及摄入糖的方式等。大量临床实验结果证实，龋病产生与蔗糖的摄入有关。各种糖类致龋的能力不尽相同，大致是：蔗糖＞葡萄糖＞麦芽糖＞果糖＞山梨醇糖＞木糖醇。食物和糖果都含有大量的糖类，人体的新陈代谢也需要糖类，不摄入这类碳水化合物是不可能的，只能减少其摄入量。

(2) 除去口腔内可发酵的污物碎片

大量临床实验证实，从口腔除去食物碎片可减少龋病。有实验结果表明，每次进食后刷牙，龋病可减少50%。某些食物如苹果、胡萝卜、花生等，通过机械咀嚼和刺激唾液流有助于除去食物碎片和缓冲原先含糖食物引起的牙菌斑所形成的酸。要求每次进食后刷牙是不现实的，一般每天刷牙2次是可行的。有人建议使用能刺激唾液的牙齿清洁剂。用牙刷清洁牙齿，对防治龋病也有效。

(3) 降低口腔中致病细菌的活性

大多数人口腔中存在的细菌可促进稀蔗糖溶液发酵，使pH值下降至5.5，这是能开始溶解釉质(羟基磷灰石)的临界点。现今认为使釉质溶解的不是唾液，而是覆盖于牙面上菌斑液。这些菌斑液主要含变形链球菌属(如变性链球菌和远缘链球菌等)和嗜酸乳杆菌。曾有人想应用抗生素，如盘尼西林来消灭致龋细菌，以便达到消灭龋病的目的。应用抗生素有两个问题，一是细菌易产生耐药性，其次是产生变态反应。因此，抗菌素的使用受到限制。

控制菌斑包括消灭细菌，减少菌斑附于牙面和降低或抑制菌斑内代谢。消毒剂包括季铵盐类(如杜灭芬)、氯亚明、氧化剂等。当前，对洗必泰，即1,6－双(4－氯苯－双胍)－己烷(又称氯己啶，Chlorhexidine)研究较多，其最低抑菌浓度(MIC)为0.19～0.2μg/ml。

(4) 利用酶控制菌斑

抑制蔗糖糖解成酸的酶体系，逐步干扰龋病发生过程，也是预防龋病有效的方法。有人利用*N*－月桂酰肌氨酸钠抑制己糖(磷酸)激酶。

许多研究证实葡萄糖酶可以分解葡聚糖，破坏菌斑。有人用变葡聚糖酶来破坏不溶性葡聚糖。

(5) 降低牙齿受侵袭的敏感性

用氟化物局部处理牙齿，使釉质强化。氟离子与羟磷灰石的羟基发生离子交换，形成更耐腐蚀的氟磷灰石。这可通过使用含氟的牙膏、凝胶、涂料和嗽口液达到目的。

增强釉质表面的另一方法是在清洁后的牙齿表面形成一层光聚膜，这种膜可将裂缝封闭，减少污垢的吸留。

(6) 水源适度氟化

实行饮用水源适度加氟(如1×10^{-6})，可安全、有效地减少龋病。美国和加拿大一些城市开展水源加氟实验，15年后，调查结果表明12～14岁儿童龋病比以前减少了50%～70%，这说明氟化水源防龋的效果是明显的。我国在一些地区也实行过类似的办法。但到目前为止，这个方法仍属争议的课题，世界卫生组织认为应进一步研究其有效性和安全性问题。

二、牙周疾病

牙周组织包括牙龈、牙周膜、牙槽骨和牙骨质。它们构成一个功能系统，将牙齿牢固地附于牙槽骨上，承担咬合功能，并构成口腔粘膜与牙齿硬组织之间良好的封闭状态。牙周疾病是指发生于牙周组织的疾病总称，主要为牙龈病(Gingival disease)和牙周炎(Periodontal diseases)两大类。

牙龈炎是指发生于龈组织而不侵犯深部其他牙周组织的一组疾病。龈、牙结合部堆积的牙菌斑以及其中的有害物质长期作用于牙龈，引起炎症，加上牙石，不良修复体，食物嵌塞、口呼吸等的存在，加重了菌斑堆积及牙龈的炎症。牙龈炎的原因明确，病变局限而无深部牙周组织的破坏，只要除去病因，用洁治术清除牙石，控制菌斑，并改正一切造成菌斑滞留和刺激牙龈的因素，牙龈的炎症即可在数天至1周内消失，结缔组织中胶原纤维新生，牙龈的色、形、质即可恢复正常。

牙周炎是侵犯牙龈、牙周膜、牙槽骨及牙骨质的慢性破坏性的疾病。多数病例是由长期存在的牙龈炎发展而来的，且常侵犯同一个体的大多数牙齿，造成牙槽骨吸收和牙周袋的炎症。由于病程缓慢，早期症状不造成明显痛苦，患者常不及时就医，使支持组织的破坏逐渐加重，最终导致牙齿损失。牙周炎造成的组织破坏是不可逆的。

牙周疾病的病因十分复杂，至今仍未完全解决。目前，公认牙周疾病(尤其是牙周炎)是多种因素的疾病，既有外来致病因子起主要作用，又有机体防御性的影响，在交互作用下，疾病发生和停止。牙龈炎和牙周炎的病因有很多共同之处，两者的主要病因都是堆积在牙颈部的牙菌斑引起的，很多局部或全身因素均可影响细菌的堆积和致病作用，以及加强或改变炎症，破坏过程。

Pader描述了牙周炎的几个阶段，首先，在牙龈边界处形成牙菌斑。如果牙菌斑不及时清除，便会扩张，细菌产生毒性使软牙龈发炎，牙龈组织变软，肿胀，发红，易出血。接着，在一些敏感的部位可能形成牙周袋(一种病理性加深龈沟)，但组织没有破坏。在第二阶段，炎症恶化，牙周袋变大，成为龈下牙菌斑的细菌、碎片和分泌物的接收器。这样使周围组织变坏，细菌量增加，牙周袋继续加深，牙齿开始松动。接着牙龈从牙冠中脱开。最后，牙周袋中细菌、牙菌斑毒囊和其他物质加速炎症的过程，支撑骨组织被破坏，牙齿松动，最终脱落。

牙龈炎和牙周炎的直接依赖关系迄今还未清楚。造成牙龈炎主要的局部因素为龈上菌斑与龈上牙石，而牙周炎则龈下菌斑和龈下牙石起了很大的作用。有时咬殆创伤也参与了对牙周组织的损伤。从预防的角度，关键在于一生中坚持每天彻底清除菌斑，保持口腔卫生。

三、牙齿色斑

牙齿色斑是积聚的，不是牙齿固有的，它是由获得性薄膜或牙菌斑变色引起的。这些外来的牙齿色斑可能至少包括三种形成机理：(A) 生色的细菌在牙菌斑产生有色的物质。(B) 一些通过口腔摄入一些有色物质产生颜色(如果浆、茶和咖啡)，或吸烟引起。(C) 获得性薄膜的化学变化形成有色产物。此外，茶、酒、香烟、其他使获得性薄膜产生有色物质、抗菌剂等都影响到牙齿色斑。各种色斑的性质不同，除去的方法也不同。

四、牙齿的过敏性

因牙龈脱落、手术和其他牙周处理后，牙根暴露，一些人的牙本质或颈部产生过敏性，这种情况称为牙本质痛。裸露的牙本质受到冷热、渗透压力、电和脱水刺激物产生疼痛感。这种过敏性与牙根管内液体迁移有关。

一些脱敏剂可添加于牙膏时，市售有脱敏作用的牙膏称为脱敏牙膏(Desensitizing toothpaste)。不同过敏响应者应使用不同的脱敏剂。

五、口　　臭

Pader[3]根据细菌的来源讨论了口腔臭味问题。口臭与口腔中所有细菌来源有关。早晨第一口气的气味来源于过夜腐败的食物、唾液、脱屑皮膜细胞、其他口腔积聚物和碎片。另一些由于饮食摄人有气味食物或导致口腔产生有气味的代谢产物的疾病引起的气味是不能通过清洁口腔将气味清除的。

口腔气味的主要原因可能是含硫蛋白质基体腐败引起的，这些基质主要是革兰氏阴性细菌。牙菌斑、唾液、牙龈缝液和舌中的微生物都能参与作用，产生气味。发酵过程中释放出硫化氢和甲基硫醇(两者共占产生挥发性化合物90%)、二甲基硫化物和二甲基二硫化物。口中空气也含有脂肪醇、芳香醇和吲哚。口中空气和患牙周疾病的人腐败的唾液含硫量比一般硫化物高。

彻底的口腔卫生护理可控制口臭，大部分的没有牙周病的人的硫化氢和甲基硫醇是来自舌的上表面。通过舌胎清除，刷牙，食物消化良好和口腔清洁剂可减少口腔细菌的繁殖。

参考文献

〔1〕 Pader, M., Oral Hygiene Products and Practice, Marcel Dekker, New York, 1989

〔2〕 Wilkinson, J.B. eds, The Tooth and Oral Health, in Harry's Cosmeticology, 7th, Chemical Publishing Company, Inc., New York,1982.pp.588～607

〔3〕 Pader, M., Dental products, in Chemistry and Technology of the Cosmetics and Toiletries Industry, Williams, D.F. et al eds., Blackie Academic & Professional, 1992,pp. 210～257

〔4〕 Gershon, S.D. et al, Dentifrices, in Cosmetic Science and Technology vol.1, 2nd Ed., Balsam, M.S. et al eds., Wiley Interscience, 1972,pp.423～531

〔5〕 Pader, M., Dental Plaque, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.3,81～89(1992)

〔6〕 Gaffar, A., Global Implementation of Chemical Tartar Control Technology, Cosmetics & Toiletries, Vol.107,No.3,73～78(1992)

第二章　洁 齿 制 品

洁齿制品(Dentifrices)主要目的是借助牙刷的机械摩擦的作用清洁牙齿表面。要保持牙齿的美观、牙龈的健康和防止口臭，牙齿清洁是最重要的。洁齿制品包括牙膏、牙粉、牙粉饼、刷牙液和牙齿增白剂等，此外，牙刷和牙线也常包括其中。洁齿制品中主要是各类牙膏制品。牙膏已成为人类日常生活的必需品。一些工业发达的国家人均每天刷牙2次以上，如日本，1994年人均每天刷牙2.4次。口腔卫生对人身体健康的作用受到人们日益的关注。

第一节　洁齿制品概述

一、对洁齿制品的基本要求

现今，与30～40年前一样，洁齿制品主要的功能是(A)用作磨料的赋形剂，清除牙齿表面获得性牙菌膜;(B)使口腔气味清新宜人。70年代中开始，随着对口腔生理和生物化学研究的进展，为了预防龋病和牙周疾病，将一些有预防作用的活性剂添加于洁齿制品中，以清除或控制牙菌斑，保持口腔健康状态。洁齿制品，特别是牙膏开始经历由化妆品向牙病预防制品的过渡阶段，这种性质的转变一直在继续。在美国，这类牙病预防制品已受到OTC药品专论的控制。这种变化给化妆品配方师带来较大的困难，不仅要配制一种优质的化妆品，而且需要把一些与一般基质不容易配伍的活性制剂添加至其中，要获得外观良好和稳定性高的产品，需要花更多的努力，产品的安全性和功效临床试验也是一项较艰巨的工作。尽管洁齿制品的功能不断变化，但作为洁齿制品应具备如下基本要求[1~2]:

① 当与牙刷配合使用时，应能对牙齿有良好的清洁作用，可清除食物碎片、牙菌斑和污垢。

② 使用时有舒适的香味和口感，刷后有凉爽清新感觉。

③ 无毒性，对口腔粘膜无刺激作用;容易从口腔中、从牙齿和牙刷上清洗干净。

④ 有一定的化学和物理稳定性，在保质期内，应保持稳定(包括分离、变色和变味等)。

⑤ 有良好的包装、经济、实用和美观。

⑥ 生产成本合理，价格适中，促进人们每天经常使用。这是作为生活必需品成功发展的重要因素。

⑦ 磨料选用涉及到釉质和牙本质的损伤，磨料的选用应符合有关的行业或国家标准。

⑧ 如果申明是具有预防牙病的制品(如防龋病、牙周炎、脱敏作用、防牙斑和牙石等)，必须经过可靠的临床试验验证。

洁齿制品作为化妆品销售时，消费者较着重于产品外观、香型和口感，一些功能性质

和不能直接感知的特性往往会被忽略，配方设计者必须根据市场的趋向综合考虑上述基本要求。

二、预防性洁齿制品使用的活性制剂[1~4]

近年来，对预防性洁齿制品的需求增加，要求牙膏、口腔清洁剂不仅具有清洁牙齿的功能，而且还能预防口腔疾病。一些对口腔疾病有预防作用的制剂已开始较广泛的应用。一些制剂只添加于牙膏或口腔清洁剂，另一些则两者皆可应用。

(一) 氟化物

现今，氟化物已较广泛地应用于大多数牙膏中，作为防龋的活性物，增强牙齿抗龋的能力。尽管它仍然存在一些争论，但大量文献报道，氟化物对减少龋病起着很大的作用。

氟离子在牙膏中的用量为1000mg/kg，大量临床试验表明，龋病减少约20％～30％。如果把质量分数为0.02％或0.05％氟化钠加入牙膏中，龋病可减少40％。80年代开始，龋病患者明显地减少，与牙膏加氟有密切的关系。除饮用水加氟外，良好的牙齿卫生教育和个人卫生水平的提高无疑也起作用。牙膏中添加氟化物，可减少龋病是确信无疑的，但可靠地评定牙膏中最佳的氟化物剂量是困难的。因而，有人仍主张牙膏中不添加氟化物，有些人主张减少用量，另一些人则建议维持现状。

1. 氟化物防龋作用

(1) 直接抑制牙菌斑的细菌

氟对产酸菌有抑制作用。它可抑制致龋链球菌细胞内多糖的贮存，影响细菌的生长和繁殖；抑制致龋链球菌合成胞外多糖，减少细菌和菌斑在牙面上的粘附。氟化物对多种酶都有抑制作用。当氟离子浓度为0.2mg/kg时，可抑制活跃性很强的酶。唾液氟浓度为(0.01～0.05)mg/kg，则多数酶可被抑制。菌斑与釉质中氟浓度虽高，但在一般情况下为结合氟形式，当釉质被溶解时，可能有氟离子释放出来，参与糖酵解的抑制作用。

(2) 氟对牙釉质的作用

获得性薄膜是细菌附着于牙面的基础，氟对获得性薄膜的形成和菌斑生长起着重要的抑制作用。氟离子与釉质羟基磷灰石中的OH^-交换作用，形成氟磷灰石$Ca_{10}(PO_4)_5F_2$，则会增强釉质的结构，降低溶解性，从而增强抗龋能力。

(3) 促进矿化

促进龋病开始阶段已被脱矿质化的牙釉质重新矿化。研究结果表明，临床上轻“白垩斑”和外体早期龋齿病变都可被矿化。

2. 氟化物安全使用问题

氟(NaF)的急性致死量在成年人为32～64mg/kg，应当说明安全的氟剂量应该是<5 mg/kg。

美国牙医协会规定牙膏中F^-浓度为1000mg/kg(±10％)，最大用量1500mg/kg；有些欧洲国家牙膏中F^-的标准低，有些则高达2500mg/kg。

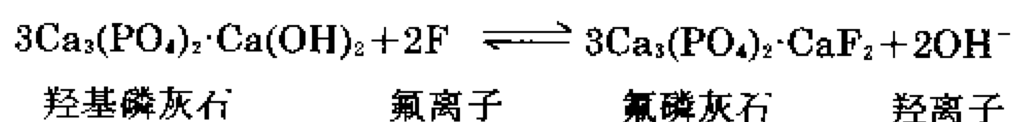
一般氟制剂中F^-浓度：$w=0.2\%$ NaF水溶液，含F^- 910mg/L；$w=0.4\%$ SnF_2水溶液，含F^- 970mg/L，$w=4\%$ SnF_2水溶液，含F^- 9700mg/L，$w=8\%$ SnF_2水溶液含F^- 19400mg/L。

与氟中毒有关的因素包括氟化物溶解度和使用对象对氟毒性的抗力。例如，大鼠静脉注射NaF、CaF_2或Na_3AlF_6，24hLD_{50}值分别为20～40mg/kg、＞1500mg/kg和2500mg/kg。若阳离子部分也具有毒性，会增加整个化合物的毒性，如Sn^{2+}对肾脏及其他器官有影响，SnF_2的毒性略大于NaF。氟化钠比单氟磷酸钠(MFP)吸收快，NaF中的F^-直接在肠胃吸收，而MFP必须通过磷酸酶水解后，F^-才能被吸收，而且其生物价值略小于NaF。

3. 各种氟化物

(1) 简单的无机氟化物

常用的两种简单的氟化物包括氟化钠和氟化亚锡。如失活问题被克服，两种化合物都被临床实验证实对龋病很有效。其作用机理是F^-与牙釉质中羟基磷灰石作用，转变成为溶解度较小的氟磷灰石。



$$3Ca_3(PO_4)_2\cdot Ca(OH)_2+2F \rightleftharpoons 3Ca_3(PO_4)_2\cdot CaF_2+2OH^-$$

羟基磷灰石　　氟离子　　氟磷灰石　　羟离子

酸性条件有利于反应平衡向右移动。第一种氟化亚锡牙膏是1955年上市的，pH值在中性附近，略偏酸性。

含无机氟化物的牙膏约含SnF_2质量分数为0.4％或NaF质量分数为0.2％。相当于F 在牙膏中浓度为1000×10^{-6}。在这样的浓度条件下，不可避免的在牙菌斑或牙齿表面产生CaF_2沉淀。结果增强了牙齿的耐酸性和在牙齿表面产生低浓度F^-，对初期龋病有重新矿化的作用。有关含氟牙膏的临床效果及其改进还有待进一步的研究和探讨。

(2) 单氟磷酸钠(SMFP)

单氟磷酸钠($NaFPO_3$)优于氟化钠或氟化亚锡之处是后者电离后形成F^-离子，立刻与存在的Ca^{2+}反应，产生沉淀，而单氟磷酸钠电离后产生FPO_3^{2-}离子，$CaFPO_3$是可溶的。单氟磷酸钠可与碳酸钙、磷酸钙、三水合氧化铝、水合二氧化硅磨料配伍。临床试验结果表明，单氟磷酸钠具有抗龋病作用。专利文献也大量报道单氟磷酸钠的应用。但对保护牙齿的机理还未完全了解。有人提出，FPO_3^{2-}离子与有缺陷釉质磷灰石晶格中HPO_4^{2-}发生离子交换，使釉质具有耐酸性。也有人建议，FPO_3^{2-}与釉质表面HPO_4^{2-}离子交换，接着在酸性条件下，溶液倾向产生氟羟磷灰石沉淀。Peace[2]等人认为釉质只吸收游离F^-，认为F^-离子是来自不纯物NaF或Na_2FPO_3的水解产物。单氟磷酸钠的作用机理还有待进一步探讨。

(3) 有机氟化物

某些氟化胺类有预防龋病的作用，临床试验已证实其效果。这类化合物可被牙齿和口腔粘膜吸收，使之在口腔内保持较长时间的作用。当然也存在与其他基质原料的配伍问题。

(4) 其他氟化物

有些专利文献也提到其他氟化物用作牙膏的活性物，如氟化铁、氟化锆、锆氟酸亚锡和铟、氟化镁和氟化铝等。洗必太氟化物和单氟磷酸盐也有抗龋病作用。这些化合物商业化还存在一些问题。

(二) 防牙菌斑和防牙龈炎化合物[1,3,5~7]

在洁齿制品和口腔清洁制品中添加具有防牙菌斑和防牙龈炎的化合物，可防止牙菌

斑的积聚，保持健康的口腔环境。有很多化合物具有这样的功能，但应用于口腔制品，特别是用于牙膏，能成功地上市的较少，例如，一些阳离子抗菌剂与阴离子表面活性剂(如十二烷基硫酸酯钠盐)不配伍，只能用于口腔清洁剂。防牙菌斑的制品大部分为漱口液。已证实具有防牙菌斑活性的制剂，如洗必泰和其他阳离子抗菌剂与研磨剂(如水合二氧化硅)的相容性不如氟化物膏体。氟化物的配伍性不能受损害，因此，只有少数防牙菌斑牙膏出售。

具有防牙菌斑作用，在各国较广泛应用的化合物包括：洗必泰、柠檬酸锌和5－氯代－2－(2,4－二氯苯氧基)酚、血根碱、十六烷基氯化吡啶鎓、精油和月桂基硫酸酯钠盐混合物等。能用于牙膏中作为防牙斑活性剂的有三种：血根碱(阳离子抗菌剂)、2,4,4′－三氯－2′－羟基二苯醚(非离子抗菌剂)和氟化亚锡(与可配伍的水合二氧化硅研磨剂相偶合的抗菌活性剂)。

1. 洗必泰

洗必泰(Chlorhexidine)是双(对氯苯双胍)已烷(其性质可参看第一篇第六章)。洗必泰是"标准"防牙菌斑和防牙龈炎的活性化合物。Pader[1]从配方的角度评述了洗必泰的特性，洗必泰的功效已被确认，但会产生一些较严重的副作用，其中包括略带苦味，改变香精的口感和气味，可能导致牙石的形成，有时会致敏和牙齿不适。这些缺点影响了洗必泰应用的扩大。在美国，洗必泰制品只作为医生处方药品出售。然而洗必泰是十分有效的，对它的研究结果表明，洗必泰可用于抗菌、抗牙菌斑、抗牙龈炎的产品。洗必泰一些关键的性质决定了它的使用效能：合适的抗菌谱，吸附在牙齿表面并能慢慢释放出来。长期使用不会严重影响牙菌膜的菌群。阴离子表面活性剂会使洗必泰失活，因此，不能添加于以阴离子表面活性剂作为起泡剂的牙膏中。

2. 柠檬酸锌和2,4,4′－三氯－2′－羟基二苯醚

(Zinc citrate plus tridosan,简写ZCT＋T)

ZCT＋T的结合克服了洗必泰的缺点，保留其优点。ZCT＋T的作用主要是作为化学抗菌剂抑制或杀灭龈上牙菌斑的微生物。文献报道2,4,4′－三氯－2′－羟基二苯醚对酵母菌、多种革兰氏阳性和阴性细菌有效，其中包括与牙龈炎有关的嗜二氧化碳和顽固的厌氧菌。锌和2,4,4′－三氯－2′－羟基二苯醚吸附在细菌细胞上，并保留在牙菌斑上。锌能干扰很多细菌的功能，例如包括牙菌斑的链球菌产酸功能，引起牙周致病的拟杆菌的蛋白酶活性，引起链球菌(Streptococcus sobrinus)的超结构变化。而2,4,4′－三氯－2′－羟基二苯醚也有抑制微生物糖解和蛋白酶活性的功能。两者的功能有加和性和互补性：ZCT＋T的结合，ZCT抑制已存在牙菌斑的发展;T防止在清洁表面牙菌斑的形成，并能抑制与牙龈炎有关的口腔活细菌的数量，但不影响口腔健康部位的细菌(如血链球菌)。

锌盐，特别是柠檬酸盐当从牙膏基体释放出来时，显示出抗牙菌斑的作用，但其活性较低，若与其他抗菌剂复配使用，会有较好的效果。研究结果表明，ZCT＋T的结合从含有发泡剂的牙膏释放时，有很好的活性，并认为锌和T在基质中都不是呈阳离子形式存在，它们与一般阴离子发泡剂不起化学反应。临床试验研究表明，含质量分数为0.5%ZCT和质量分数为0.2%T的牙膏是较有效的结合，其减少牙菌斑的形成优于只含

有其中一种活性物的牙膏。牙周炎研究也表明，上述复配物对减少牙周炎有作用。ZCT和T在刷牙后可在口腔内牙菌膜上最少保持8h，在粘膜最少保持3h。含有质量分数为1.0%和质量分数为0.5%ZCT的ZCT+T复配物的牙膏同样可大大地减少牙龈出血。使用这类牙膏，六个月后50%病人牙龈健康状况好转，而一般牙膏只有20%病人好转。

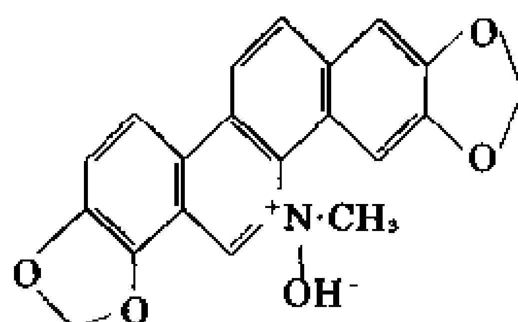
根据美国牙齿协会制定的准则，对T/共聚物牙膏也进行了一些临床试验。在三个月和六个月月底进行检查，T/共聚物牙膏的测试组比对照组在牙斑聚集上有明显的减少，且牙龈炎也有显著的减少。

在牙膏中，采用T的正常规定用量，显然，在口腔微生物区没有什么毒性和不利的变化，尤其是它与牙膏研磨剂的极好的相容性，对口腔组织的直接性和很强的抗菌性，且没有什么副作用。

T是从化妆品和洗涤用品领域中借用的非离子抗菌剂，在美国还没有正式引进口腔制品中，但在欧洲该类牙膏已有销售。我国把Tridosan(译为三氯生)列为化妆品组分中的限用防腐剂，化妆品中最大允许浓度质量分数为0.3%。

3. 血根碱(Sanguinarine,简称Sa)

血根碱是由美洲血根草(Sanguinaria Canadensis)提取的阳离子抗菌剂，其结构式如下：



血根碱是属苯并菲啶类生物碱。血根碱有广泛的抗菌活性(包括嗜氧和厌氧细菌、致病和非致病口腔细菌)。血根碱对口腔组织(特别是牙菌斑)有直接性。血根碱牙膏和含血根碱的漱口液在市场上已销售多年，并进行了广泛的临床试验。牙膏研磨剂为磷酸二钙，锌盐为漱口液中的配料。

临床研究结果表明，血根碱对口腔中大多数细菌有抑菌和杀菌作用，并有干扰细菌粘附于刚形成的牙膜上的作用。含血根碱提取物(SaE)/氯化锌的牙膏和漱口液的临床试验表明，用含质量分数为0.075%SaE、质量分数为2.0%或更多的氯化锌牙膏和含质量分数为0.03%SaE、质量分数为0.2%氯化锌漱口液进行试验，7位试验者牙菌斑全部减少，牙龈健康改善，其中3位经历6个月后见效。短期试验的效果还有待进一步证实。

血根碱作用机理还需要进一步探讨。氯化锌和血根碱各自对复配物活性的贡献还不清楚，市售含血根碱的牙膏是含有阳离子抗菌剂和阴离子表面活性剂(月桂基硫酸酯钠盐)的配方，在该牙膏中血根碱(阳离子抗菌剂)仍然保持其抗菌活性，其原因还不清楚。

4. 十六烷基吡啶鎓氯化物

十六烷基吡啶鎓氯化物(CPC)是一种阳离子抗菌剂，且具有洗涤作用。CPC抗菌用量质量分数小于0.2%，对多数革兰氏阳性细菌和一些革兰氏阴性细菌有抗菌作用。文献报道CPC漱口液(w=0.045%CPC)的抗牙菌斑活性很小，添加小量其他阳离子杀菌剂，如杜

灭芬(w=0.005%)，效果显著得多。尽管CPC有压抑口腔细菌的作用，但其抗牙菌斑和抗牙周炎的作用并不突出。表5－2－1列出CPC对口腔内细菌的抑菌最低浓度，一般为10μg/ml以下。十六烷基吡啶鎓氯化物可保留在口腔内，由于滞留性好，可产生持续效果，可用于牙膏和牙齿清洁剂中。

表 5－2－1　　CPC对口腔内细菌抗菌力

菌株(用琼脂稀释)	CPC抑制最低浓度/$\mu g \cdot ml^{-1}$
链球菌Sobrinus 6715	5
放线菌Viscous ATCC 15987	5
内氏放线菌ATCC 12104	2
拟杆菌gingivalis 381	<2
产黑素拟杆菌ATCC 25845	<2
具核梭杆菌ATCC 25586	10

一些含有特定取代烃基的季铵盐活性成分适用于口腔，它味道好、抗菌力强[8]。可用于牙膏、牙粉、液态牙膏、漱口剂、含漱药、牙床按摩乳等口腔产品，此外，还可用于口香糖、口腔糊剂、口红、粘膜用软膏等。其中包括：$C_8H_{17}CH_2CH_2N^{\oplus}(CH_3)Cl^{\ominus}$，$(C_6H_{13}CH_2CH_2)_2-N^{\oplus}(CH_3)_2Cl^{\ominus}C_6F_{13}CH_2CH_2N^{\oplus}(CH_3)_3 \cdot Cl^{\ominus}$；用量质量分数为0.01%～0.06%。

5. 表面活性剂

(1) 月桂醇硫酸酯钠盐(SLS)

SLS是一种活性抗细菌/抗牙菌斑的制剂，由于在牙膏中广泛用作发泡剂，所以，一般不把SLS列为活性制剂。Pader等人发展了以SLS为基质的口腔清洗剂，它的主要优点是有好的香味，具有与一些阳离子抗菌剂相当的抗菌活性。临床评估表明，含有质量分数为0.3%SLS的漱口液的抗菌活性与质量分数为0.045%CPC和质量分数为0.005%杜灭芬相近。SLS的抗菌作用被认为是对细菌细胞壁的作用，引起细胞壁溶解，使微生物致死。80年代中期，曾有人试验研究结果表明：刷牙前，用含SLS的漱口液漱口，SLS对牙菌斑细菌有清洁效力；不刷牙，单独使用含SLS的漱口液漱口牙菌斑平均减少13%～20%，提出刷牙前用漱口液预处理会增加刷牙的效果。

(2) N－月桂酰肌氨酸钠($C_{11}H_{23}CON(CH_3)CH_2COONa$)

如上所述，防止或减少蔗糖降解产生酸的另一种较有效的方法是抑制与糖解有关的酶的活性。N－月桂酰肌氨酸钠是己糖激酶(Hexokinase)很强的抑制剂，临床试验表现出对减少龋病有效，但未被完全确认。也有报道该物质可防止牙菌斑的pH值降低至危险的水平，用于口腔清洁剂是有效的。N－月桂酰肌氨酸是温和的表面活性剂，在一些牙膏中也较常用。

(3) 特定的高碳烷基甜菜碱[10]

特定的高碳烷基甜菜碱在牙齿表面可形成亲水性薄膜，可被口腔液润湿。由于牙齿表面不完全的疏水性，在接触角为15°以下时为亲水性，因此，可阻碍齿垢的形成(表5－2－2)。这类特定的高碳烷基甜菜碱包括：

$$R_1-\overset{R_2}{\underset{R_3}{N^{\oplus}}}-R_4-SO_3^{\ominus} \quad (\text{I}) \qquad R_5-\overset{R_2}{\underset{R_3}{N^{\oplus}}}-R_4-O-\overset{O}{\underset{O^{\ominus}}{P}}-OR_1 \quad (\text{II})$$

$$R_6-\overset{R_2}{\underset{R_3}{N^{\oplus}}}-R_4-O-\overset{O}{\underset{O^{\ominus}}{P}}-OR_1 \quad (\text{III}) \qquad R_7-\overset{R_2}{\underset{R_3}{N^{\oplus}}}-R_4-O-\overset{O}{\underset{O^{\ominus}}{P}}-OR_1 \quad (\text{IV})$$

式中，R_7为$C_{10\sim26}$烷基，最好是$C_{18\sim24}$烷基；R_2、R_3、R_4为$C_{1\sim3}$烷基，最好是甲基；R_4为$C_{2\sim4}$烷基或有任意羟基的羟亚烷基；R_5为H或$C_{1\sim3}$烷基。但是式(Ⅰ)中R_4为羟亚烷基时，式(Ⅰ)中R_1为$C_{20\sim26}$烷基。

表 5-2-2 用特定高碳烷基甜菜碱对羟基磷灰石片表面接触角和齿垢形成的影响

	试 样	接触角/°	阻碍齿垢形成率/%
对照样	SLS	62.0	2.0
	$C_8H_{17}N^{\oplus}CH_2CH_2CH_2SO_3^{\ominus}$	41.0	5.2
特定高碳烷基	$C_{18}H_{37}N^{\oplus}(CH_3)_2CH_2CH(OH)CH_2SO_3^{\ominus}$	6.8	82.5
甜菜碱	$C_{22}H_{45}N^{\oplus}(CH_3)_2CH_2CH(OH)CH_2SO_3^{\ominus}$	6.2	89.1
	$(CH_3)_3N^{\oplus}CH_2CH(OH)CH_2OPO_3^{\ominus}C_{12}H_{25}$	9.4	67.8
	$C_{12}H_{25}(CH_3)_2N^{\oplus}CH_2CH(OH)CH_2OPO_3^{\ominus}C_{12}H_{25}$	12.5	60.5

特定的高碳烷基甜菜碱可用于牙膏、牙粉、刷牙液、牙龈按摩乳剂、洗口剂、含漱用片剂、口香糖、口腔用糊剂。

(4) N^{α} －烷基精氨酸[11]

口腔生物化学研究表明，唾液中含有一种“pH升高因子”，它能减少pH的降低程度和减短其持续时间。它是一种含精氨酸的四肽。这种“因子”进入细菌细胞中，能起到抑制有机酸形成的作用，并阻止细菌新陈代谢，使酸不能产生。因此，有专利文献提出用脂类取代基改变精氨酸的极性大小，使这些衍生物更易透过含磷脂的口腔细菌胞壁，从而抑制细菌产酸。如N^{α} －辛基精氨酸和N^{α} －癸基精氨酸可用于抗龋制品，与含质量分数为0.001％～1.0％氟化物混合使用的量质量分数为0.05％～10％。

6. 酶制剂[2,11]

与酶抑制剂相反，也可将酶制剂加于牙膏剂中，它有助于破坏口腔中的蛋白质、淀粉和脂质。右旋糖和果聚糖是细菌分解碳水化合物的粘性代谢产物，这些物质在形成牙菌斑时起着很大的作用，如果使用葡聚糖酶使之分解，可防止牙菌斑的形成。酶制剂应用的一个关键的问题是酶在基质中的稳定性。葡聚糖酶可由某些生物产生，但在阴离子表面活性剂和水的体系中会使大多数葡聚糖酶钝化。有专利报道，如果将毛壳霉菌产生的葡

聚糖酶用在烷基硫酸酯盐类阴离子表面活性剂和水的体系中仍可保持稳定，那么，在相应的制品中(如牙膏)也能长时间稳定。这里葡聚糖酶用作防龋剂。由毛壳霉菌产生的葡聚糖酶加入口腔制品中的用量最好为1000～50000单位/g，烷基硫酸酯盐最好为钠盐，这些盐类的混合物的加入量为制品总量的质量分数为0.3%～3.0%。

近年来，有报道牙膏添加SOD，但存在的主要问题还是如何保持酶在基质中的活性。

7. 其他金属化合物

除上述锌盐外，其他一些金属化合物也用作各种目的的牙膏添加剂。可溶性铟盐可增加氟化物在牙膏中的活性，有机锡有杀菌特性；铝盐有收敛作用，但对牙龈健康有影响，在水中钼盐存在(0.1×10^{-6})可减少龋病；氯化锶可减少牙齿的过敏作用。

8. 精油

含精油的抗牙菌斑和抗牙龈炎的口腔制品是最古老的口腔清洁剂之一。一些具有抗菌活性的挥发油类，如桉叶油素、薄荷醇、百里酚和水杨酸甲酯等。Pader[1]指出，用于加香的大多数挥发性油类(如肉桂油和薄荷油等)都具有抗菌作用的。这类精油与阳离子抗菌剂不同，它们不显示出对口腔组织和牙菌斑的直接性，而是快速的直接杀菌作用，减少细菌繁殖，抑制牙菌斑上菌群的再生长。大多数精油有浓烈的不愉快口味，也会掩盖配方中香精的气味，故目前使用较少。

综上所述，一些防牙菌斑和防牙龈炎的噬菌区的控制剂可总结如表5－2－3中所示。

表 5-2-3　　一些噬菌区控制剂[1,2,6]

种类		物质名称
杀菌剂	阳离子性	洗必泰、ZCT+T、血根碱、CPC
	非离子性	2,4,4′-三氯-2′-羟基二苯醚等
	两性离子性	烷基二氨基乙基甘氨酸盐酸盐等
细菌附着抑制剂	合成聚合物	聚乙烯膦酸盐、磺化聚氨基酸等
	细菌免疫抗体	链球菌、变形菌免疫抗体等
	表面活性剂	月桂基硫酸酯钠盐、N－月桂酰肌氨酸钠、特定高碳烷基甜菜碱、N^{α}－烷基精氨酸
其他		水溶性壳质、壳聚糖等
酶制剂		葡聚糖酶、SOD
两价金属化合物		锌盐、铜盐、铟化合物、钼化合物等
过氧化物		过二磷酸盐、过氧化氢等

(三) 抗牙石化合物[12]

近年来，一些抗牙石的牙膏已在市上出售，其主要的活性剂是焦磷酸盐。此外，还有磷酸化多羟基化合物和防止聚磷酸盐或焦磷酸盐酶催化水解至正磷酸盐的抗水解剂。

1. 聚磷酸盐和焦磷酸盐

临床试验已证实这类磷酸盐具有抑制磷酸钙在牙菌斑成核沉积的功能。这类磷酸盐在口腔护理制品的应用时，应注意如下问题：

① 不同的焦磷酸盐有不同的溶解性。既然牙膏只含少量的水，就不可能将焦磷酸钠混合到膏体中，而具有高溶解性的钾盐味道又较苦，因此，必须开发一种溶解性好且又无苦味的钠和钾盐比例适当的产品。专利文献[13]报道，当使用焦磷酸四钾和焦磷酸四钠的

混合物时，焦磷酸四钾的质量分数为0.7%～4%，焦磷酸四钠的质量分数为0.6%～7%。为了降低焦磷酸盐含量至最小，使之既能发挥高效率又能避免焦磷酸四钠溶解度低而易于产生难以接受的砂砾感这个弊病，焦磷酸四钾和焦磷酸四钠的最佳质量比为1.2∶1～3.7∶1。如配入500～2000×10^{-6}氟离子，既具有防牙垢效应，又可抑制由焦磷酸盐中的酶引起焦磷酸盐的水解。氟离子源最好是氟化钠或单氟磷酸钠。

② 使用聚磷酸盐或焦磷酸盐时，常配合抗水解剂，这些抗水解剂常为一些聚合物，聚合物往往是通过加苯溶剂制得的，需要开发出一种能除掉所用的苯的口腔原料制品新工艺。

③ 在复配使用时，最重要的问题是研究氟化物、焦磷酸盐和聚合物在牙膏中的最佳配比。氟化物在牙膏中是一非常重要的组分，它可通过加速钙与磷酸盐在牙齿中的沉积达到预防龋齿的作用；另一方面，焦磷酸盐抑制钙沉积。因此这两个成分具有相反的作用。怎样才能既保留各自的功效而又不妨碍各自的有效性是配方的关键问题。Gaffar[12]建议防牙石的牙膏活性组分质量分数为3.3%由焦磷酸四钠和四钾混合物制得的可溶性焦磷酸盐质量分数为1%乙烯基甲基醚与马来酸的共聚物，质量分数为0.243%的氟化钠。经临床试验证实，上述混合活性物制得的牙膏，经三个月在人牙齿上的对比试验，牙石降低率达49.3%，保持其防龋及防牙石优势。

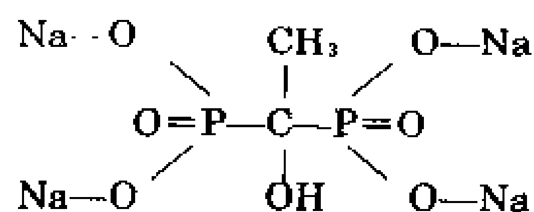
2. 磷酸化多羟基化合物[7,14]

现已发现一定类型的磷酸化多元醇在口腔环境中对抑制磷酸钙的增长及结晶非常有效。防牙石最有效的化合物是按原料多羟基物重复单元平均至少有两个磷酸基取代的那些抗牙石剂。另外，磷酸盐基的结构，要求该制剂具有满足以下一种或两种要求的磷酸酯键排列。

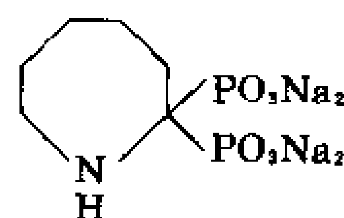
① 通过氧与单碳结合的二、三或三以上的磷酸酯。

② 不少于三个碳原子不相连的两个或更多的单磷酸酯基。

多羟基化合物要求是水溶性的，每个分子或低聚物平均重复单元至少有两个羟基，且相对分子质量为50～5000，在100～2000之间较好，最好在100～500之间。用作磷酸化基质的多羟基化合物为无环多元醇、环状多元醇和高级低聚糖。起抗牙石添加剂作用的有机磷化合物为多磷酸盐，如乙烷－1－羟基－1,1－二膦酸二钠(EHDP)、甲二膦酸、2－膦酰基丁烷－1,2,4三羧酸、乙烷－1－羟基－1,1－二膦酸四钠和1－氮杂环庚烷－1,1－二膦酸四钠。后两种化合物的结构如下：



乙烷－1－羟基－1,1－二膦酸四钠



1－氮杂环庚烷－1,1－二膦酸四钠

焦磷酸P—O—P键易水解，而在二膦酸中代之以更稳定的P—C—P键，从而大大改善了牙膏的贮存稳定性。这些成分都能抑制牙石的扩展。牙石也是诱发牙龈炎的起因之一。氟化钠与二膦酸盐合用不仅能防止生成牙石，还有预防龋齿的作用。这表明两种药物

间有协同增效作用。根据抑制晶体生长的分析试验证实，磷酸化山梨醇、木糖醇和烷基多苷，磷酸化单D－半乳糖和D－葡糖，磷酸化二乳糖、麦芽糖和蜜二糖等有较好的抗牙石活性。

3. 抗水解剂

抗水解剂的作用是防止聚磷酸盐或焦磷酸盐酶催化水解至正磷酸盐。抗水解剂是从取代的聚丙烯酰胺的均聚物、不饱和磺酸及其盐的均聚物、阳离子单体的均聚物和共聚物中选择的。这些抗水解剂的相对分子质量约为100～100000，例如，相对分子质量在10000左右的异丙基丙烯酰胺均聚物，平均相对分子质量在10000左右的2－丙烯酰胺－2－甲基丙烷磺酸均聚物，平均相对分子质量约6000的二甲基二烯丙基氯化铵均聚物和平均相对分子质量为500～50000的苯乙烯磺酸及其盐。

(四) 脱敏化合物

牙本质或牙颈过敏是病人在齿龈萎缩或外科手术或经其他牙周炎治疗使牙根表面暴露在外之后的感受。牙本质受到于冷热、渗透压力、电或脱水刺激物会使人产生疼痛感。尽管提出很多机理，但这种现象的机理尚不很清楚。

最早使用的脱敏化合物是甲醛，但由于甲醛可能有副作用和功效问题，现已被其他化合物所代替。美国牙齿治疗协会(ADA)所接受的脱敏化合物包括：氯化锶(牙膏基体含量质量分数达10%)和硝酸钾(牙膏基体含量质量分数为5%)。氯化锶有收敛作用；硝酸钾常与碳酸钙和水合二氧化硅研磨剂配合使用。

另一被ADA接受的脱敏化合物是柠檬酸二代钠盐[在非离子表面活性剂(Pluronic F－127)凝胶中，含质量分数为1.5%]。上述各种脱敏化合物比较的结果表明，从便于配方和味道的感官特性以及有效性考虑，硝酸钾优于其他化合物。使用硝酸钾的90%患者过敏症状有所改善，60%患者过敏症状有舒缓作用。此外，一些添加剂的复配也显示出克服过敏现象的可能性，有人提出单氟磷酸钠有抗过敏的作用，但仍缺乏足够的临床试验证据。

第二节　牙膏的分类

牙膏是用于和牙刷配合，达到清洁牙齿可接触表面的一种产品。牙膏是一种复杂的混合物，其组成包括：水、洗涤剂、保湿剂、增稠剂、细粉状研磨剂、食用香料和防腐剂等主要基本成分。一般制备牙膏的两个要素是研磨剂和食用香料的口味及口感。近年来，由于趋向于强调牙膏预防牙病的功能，故一些特殊活性的添加剂较普遍地添加于牙膏中，这些添加剂的引入对牙膏的结构、起泡性能、治疗作用、洁齿和口气改善的功能都有很大的影响。

洁齿制品中，牙膏是最流行的一种，它一直占领着口腔清洁制品的主要市场。牙粉和牙粉饼过去也很流行，现今已逐渐消失。浓缩液体牙齿清洁剂只占市场很小的份额。牙膏的分类方法很多，可按酸碱度分类、按研磨剂分类、按洗涤剂分类、按香型分类、按剂型分类、按包装和剂量方法分类、按活性物质分类和按功能分类等。随着市场和消费者要求的变化，牙膏名称也是多样化的。表5－2－4列出了上述的各种类牙膏。

表5－2－4所列的分类只是作为配方设计时的参考，在市场销售和广告宣传方面，为了突出某种商品效果的需要，分类和名称往往是几种分类的综合结果。

表 5-2-4　　牙膏的分类

分类方法	牙膏名称
酸碱度分类	中性、酸性和碱性牙膏
研磨剂分类	碳酸钙、磷酸钙和磷酸氢钙、焦磷酸钙、不溶性偏磷酸钠、水合二氧化硅和三水合氧化铝，其他研磨剂(有机聚合物，如三聚氰胺－甲醛共聚物、苯丙乙烯、聚乙烯和聚甲基丙烯酸酯聚合物等)的牙膏
洗涤剂分类	皂基和合成洗涤剂的牙膏
剂型分类	膏状和凝胶(透明啫喱)牙膏
剂量型式分类	软管型、泵式和一次性包装牙膏
功能分类	氟化物牙膏(减少龋齿)、防牙结石牙膏、防牙斑牙膏、过敏牙用牙膏(减敏或脱敏)、除臭牙膏、键合牙齿的牙膏、儿童牙膏
活性物质分类	过氧化物牙膏、叶绿素牙膏、酶制剂牙膏、含氟化物牙膏和各类药物牙膏等
香型分类	留兰香香型、薄荷香型、冬青香型、水果香型、豆蔻香型和茴香香型等

从牙膏配方的角度看，牙膏主要可分为两类：低含量研磨剂/高含量保湿剂(Ⅰ型)和高含量研磨剂/低含量保湿剂(Ⅱ型)。此外，凝胶型牙膏在配方上也略有区别。

第三节　牙膏的配方组成

牙膏配方的主要组分和功能列于表5－2－5。它的主要组成可分为三类：基料、增味

表 5-2-5　　牙膏的配方组成

分类	结构成分	主要功能	代表性原料	含量范围 w/%
基料	研磨剂	与牙刷配合，通过摩擦作用，有助于清除牙菌膜	$CaCO_3$、$CaHPO_4$、$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$、$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$、$Ca_2P_2O_7$($(NaPO_3)_x$)、$MgHPO_4 \cdot 3H_2O$、水合SiO_2	15～50
	保湿剂	保湿，耐干，分散或溶解其他制剂，有助于制得防腐、稳定的膏体	甘油、丙二醇、山梨(糖)醇	10～30
	起泡剂(表面活性剂)	泡沫作用和清洁剂，抑菌作用	月桂醇硫酸酯钠盐、月桂酰肌氨酸钠、蔗糖脂肪酸酯	0.5～2.0
	增稠剂/粘结剂	改善牙膏流变性和粘度	MC、CMC、黄蓍胶、角叉(菜)胶、海藻酸盐	～1.0
	防腐剂	抑菌作用，增加牙膏稳定性	对羟基苯甲酸酯类	0.1～0.5
增味剂	甜味剂	改善口感和味道	糖精、甘草酸盐等	0.05～0.2
	香料	改善口感和味道，口腔留下愉快、清新、凉快感觉	l－薄荷醇、l－香芹酮、茴香脑、丁子香酚、冬青油等	1.0～1.5
功能添加剂	着色剂	赋色	食用色素	适量
	缓蚀剂	防止对铝牙膏管腐蚀作用	硅酸钠、磷酸氢钠	适量
	防龋剂	减少和预防龋齿	氟化钠、氟化亚锡、SMFP	～1000×10^{-6} (F)
	防牙菌斑和防牙龈炎化合物	预防牙齿疾病、牙质强化、杀菌作用	2,4,4′－三氯－2′－羟基二苯醚、血根碱、洗必泰、ZCT+T、CPC等	适量
	抗牙石剂	控制牙石形成	焦磷酸盐、磷酸化多羟基化合物、聚丙烯酰胺匀聚物	适量
	消炎剂	消炎作用	二氢胆甾醇、尿囊素、甘草甜素、ε－氨基乙酸、甘菊环	适量
	祛臭剂	除口臭	叶绿素铜钠	适量
水		介质，溶解作用	去离子水	加至100.0

剂和功能添加剂。不同国家和地区，由于生活水平差别，同一国家中，不同消费水平的使用者要求也有差异，这对于牙膏配方设计者来说，应在确保基本质量要求的条件下，尽量做到功能和经济成本综合平衡，以满足不同消费层次的需要。牙膏组成中的基料是必不可少的组分;增味剂是改善刷牙时口感，留下清新凉快的感觉;功能添加剂也日益受到重视，它具有预防性和治疗作用。

各国对牙膏市场管理的法规不同，例如在美国，洁齿制品被认为有治疗作用，由FDA管理。ADA通过其验证程序起着重要的作用，经过ADA验证过有治疗作用的产品都可标有"验证印章"(Seal of Acceptance)，如一些氟化物牙膏和脱敏牙膏等。牙膏上市前必须通过安全性验证。牙膏所用的原料比一般化妆品原料高，除了一些有疗效作用的添加剂外，其他原料都是"一般公认为是安全的"(GRAS)。一些对口腔组织有刺激和致敏作用的原料应避免使用。最终产品应进行安全性评价。

一、研　磨　剂

研磨剂(Abrasive)是牙膏组成的主体。Pader[1]将牙膏研磨剂下定义为：在牙刷帮助下，稍加压力可擦去、清除牙表面外来物质的粉末状的固体。应注意到，作为有效的研磨剂，在除去牙齿表面附着有牙菌斑的获得性薄膜时，也会除去小量的牙釉质；如果有牙骨质暴露在外面时，也会除去小量的牙骨质。

(一) 洁齿制品所用研磨剂的使用特性

① 研磨剂应是化学惰性的物质。实际上，它是无味的，有良好的口感，并能阻止制品中其他组分的相互作用。

② 研磨剂在产品生产制造和贮存过程中保持其固有的化学和物理性质。

③ 研磨剂应经临床试验证实是无毒、可安全使用的。

④ 研磨剂应能与配方中的其他成分制成稳定、平滑、易于从软膏挤出的膏体，有良好的触变性，便于控制剂量和易于在口腔内分散。

(二) 洁齿制品所用研磨剂的物理化学特性

1. 硬度

理想的洁齿制品的研磨剂应是不太硬的，但又能磨除沾污的牙菌斑。牙釉质和牙骨质暴露于外面时，也常会被少量的除去。硬度一般以莫氏硬度表示，在莫氏硬度标中，云母为1，金刚石为10，牙釉质为4～5，牙骨质为2～2.5。研磨剂的硬度只是选择研磨剂的因素之一，不能孤立地只将莫氏硬度值作为研磨剂的相对耐磨性的依据，还必须要考虑到对产品基质的影响、安全性和功效性。确定选用某种研磨剂后，需在配方中进行验证，要满足既能清除牙菌斑，又能尽量减少对牙釉质和牙骨质的损伤的要求。

2. 韧性

韧性(Toughness)可看作是研磨剂在使用时耐压力的能力。以前，对研磨剂的韧性是不注意的，但近年来牙膏研磨剂的韧性变得日益重要。因为控制研磨剂颗粒的团聚已成为配方研究中值得重视的问题。结晶二氧化硅是极好的研磨剂，由于它是无定形、易碎和较软的粒子，因此，它是较有发展前途的理想的洁齿剂磨料。

3. 化学惰性程度

洁齿剂的研磨剂应是化学惰性的。近年来，由于洁齿剂使用具有治疗作用的活性物不断增加，这类物质化学活性大，要求作为主要组分的研磨剂具有更大的化学惰性，才可能配制出稳定的产品。

4. 颗粒的大小和形状

研磨剂颗粒的大小和形状对产品功能、安全性和外观都有很大的影响。粒径在30μm或30μm以上时在口腔中就会有砂砾感觉，一般消费者接受的研磨剂的平均粒径为3～12μm。颗粒大小的严格控制是制造安全和消费者满意洁齿剂制品的关键之一。不仅要注意到颗粒大小，而且注意到颗粒大小的分布和均匀性。

研磨剂除去牙菌斑的能力，一般除了随研磨剂的浓度增加、粒子增大和硬度增加而增大外，也与使用牙刷的结构和性质、加力的大小有关，与每个人的牙齿也有差别。

(三) 研磨剂功能的测定

有许多方法可测定洁齿剂的磨损值，最流行的两种方法是放射性牙本质磨损值法(Ratioactive dentin abrasion method,简称RDA法)和表面形貌法。这两种方法的细节可参看Pader的专著[1]。RDA法是最常用的方法，这一方法是将臼齿在标准条件下经中子流辐照，使磷酸盐中的磷定量地被转变为放射性^{32}P。每一牙齿样品装在能自固化的聚合物上(如甲基丙烯酸甲酯聚合物)。将样品放人特制的代器内进行磨耗试验，这仪器有存放牙膏稀液的管，配有样品固定架和可控制压力的牙刷头(一般压力为1.5N)。牙齿样品表面经过反复多次的擦刷(如4500次)后，取出收集的刷牙液2ml，滴在测定圆片上，在室温下干燥，用Geiger－Müller检测器中测定^{32}P的放射性。以焦磷酸钙研磨剂体系作为参考标准，将其RDA值定为100，其他研磨剂在相同条件下进行测定，计算出相对RDA值。一般来说，RDA值60～100足以保持牙齿不受沾污，RDA值超过250可能是不需要的。

清洁能力(即除去沾污获得性薄膜能力)与磨损值有关，磨损值越大，清洁能力越强(有一定的极限值)。一些生产牙膏的大公司也发展了一些体外评估牙膏清洁能力的方法。

(四) 各种研磨剂

1. 水合二氧化硅[1,3,5]

水合二氧化硅包括用作研磨剂二氧化硅和RDA值低于60的非研磨剂的二氧化硅(用作增稠剂/粘结剂)。60年代首次出现水合二氧化硅作为研磨剂的“凝胶”牙膏。这种牙膏是以二氧化硅干凝胶(Silica xerogel)作为研磨剂，由于它的折光指数与牙膏的液相相近，故形成半透明或透明状膏体。人们开始很快认识到水合二氧化硅作为牙膏研磨剂的应用前景，并进行了广泛的研究。结果表明，可通过调节控制水合二氧化硅干凝胶的含量，制得了满足今天牙膏研磨剂要求的水合二氧化硅。这类研磨剂优于其他研磨剂，最主要特性是与氟化物的相容性好，在氟化物含量较高时也能制得稳定的产物。除凝胶法外，沉淀法也可制备二氧化硅研磨剂，市售水合二氧化硅沉淀物是水合二氧化硅大、小粒子的混合物，较大的颗粒用作研磨剂；较小颗粒具有凝胶的结构，用作增稠剂。配方者可以从这些水合二氧化硅研磨剂中进行广泛的选择。可采用二氧化硅研磨剂和二氧化硅增稠剂混合使用以控制流变学性质和研磨性能，也可用单一产品来同时达到这两个目的。由于产品的粒径和增稠是相关的性能，且必须保持平衡，所以，选择哪一种研磨剂应取决于单一产品中已确定的粒径控制程度，如果二氧化硅研磨剂比例太高，就会危及到二氧化硅增稠剂的流变

性能。

2. 磷酸钙盐

用作洁齿制品研磨剂的包括如下各种磷酸钙盐类:

二水合磷酸氢钙$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$(DCPD)

无水磷酸氢钙$CaHPO_4$(DCP)

磷酸三钙$Ca_3(PO_4)_2$(TCP)

焦磷酸钙$Ca_2P_4O_7$(CPP)

市售用于制造牙膏的TCP,实际上是羟基磷灰石$Ca_5(PO_4)_3(OH)$。

(1) 二水合磷酸氢钙(DCPD)

DCPD是应用最广泛的磷酸钙盐。用DCPD制得的牙膏pH值范围6~8,牙膏的口味较碳酸钙好,气味的稳定性也有改善。

DCPD与氟化钠不配伍,但可与单氟磷酸钠一起使用。在洁齿制品中DCPD是不稳定的。加热或贮存会失水生成无水磷酸氢钙(DCP),DCP比DCPD硬度大,研磨性能较好。在洁齿剂中,如亚稳态的DCPD转变成DCP时,会使膏质变硬,且氟离子存在时会加速这种转变。市售的DCPD在制造时添加稳定剂,可防止这种转变。磷酸三镁、焦磷酸四钠、焦磷酸钙钠是最常用的稳定剂。市售用于洁齿剂的DCPD的莫氏硬度为2~2.5,平均粒度12~14μm,RDA值为200~1350(焦磷酸钙定为500作参考标准时)。DCPD的RDA值不算高,但在大多数情况下可满足产品的需要。一般,不与碳酸钙共用,以防CO_2产生,使软管爆裂。

(2) 无水磷酸氢钙(DCP)

DCP的耐磨性能较DCPD强,用量应较少。DCP溶解度较DCPD小,在含氟化物洁齿剂中应用较有利。市售DCP莫氏硬度3.5,平均粒度12~14μm。DCP较硬,常与DCPD混合使用,以增加DCPD的研磨特性。

(3) 磷酸三钙(TCP)

TCP较少大量的使用,其溶解度较DCP低,市售TCP多数实际上就是羟基磷灰石。

(4) 焦磷酸钙(CPP)

CPP是较DCP和DCPD硬度高的研磨剂,很少单独用作研磨剂。CPP溶解度极小,可利用的溶解的钙离子浓度很低,与氟化钠和氟化锡配伍使用,不会降低氟化物的活性和产品的稳定性。常把CPP的RDA值定为500作为参考标准。

(5) 不溶性偏磷酸钠(IMP)

IMP是一种可用于含氟化物洁齿剂的研磨剂,它不含有钙离子。其缺点是含有少量的可溶性磷酸盐。

3. 碳酸钙

沉淀碳酸钙是较廉价的研磨剂,但也是较有效的研磨剂。由于沉淀碳酸钙与氟化物高的反应活性限制了它在单氟磷酸钠洁齿剂中的使用。市售的沉淀碳酸钙品种很多,改变沉淀条件,可制得不同密度和结晶形态的产物。常见两种晶型是霰石型(正交晶系)和方解石型(菱形晶系),粒度大小一般为2~20μm,莫氏硬度3.0。

碳酸钙是有效的研磨剂,但不会在牙齿表面产生良好的光泽。如果碳酸钙的粒度超过

20μm，会在牙釉表面产生划伤痕迹。最好的补偿办法是与研磨作用稍低的磷酸盐配伍使用。

4. 三水合氧化铝$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$[15]

三水合氧化铝是氧化铝生产制造过程中的产物。市售三水合氧化铝的规格较多，使用时应注意选择粒度大小。它的结晶为三水铝矿型，莫氏硬度2.5～3.5。现已有三水合氧化铝作研磨剂的牙膏出售。

三水合氧化铝对氟化物的反应活性较水合二氧化硅强，但较碳酸钙弱。它可与单氟磷酸钠配伍使用，具有抗龋齿性能。要注意pH值调节和铝管的复合涂层问题可克服三水合氧化铝对铝管的腐蚀作用。

5. 其它研磨剂

(1) 碳酸氢钠[5]

十年来，碳酸氢钠被用作研磨剂。就碳酸氢钠用作牙膏中的研磨剂曾作过尝试，但失败了。然而，目前一些主要的制造商推荐了几种碳酸氢钠产品。值得注意的是，其中大多数都含有水合二氧化硅。水合二氧化硅的作用很可能是减少碳酸氢钠的用量，用作流变性控制剂，并使配方呈半透明，以达到理想的含碳酸氢盐"凝胶"产品。

无论是在牙齿清洁效果、氟化物的作用，还是安全性方面，碳酸氢钠牙膏的性能并不优于与之竞争的普通配方的牙膏。它在销售方面的成功大部分归于人们情绪上的感染。

有关碳酸氢钠加入氟化物膏体中，有文献报道它有相容性，它对氟化物活性没有影响。在老鼠身上进行临床评估表明碳酸氢钠－氟化物产品有降低龋齿率的作用。

不久前，Keys博士提出，碳酸氢钠与氯化钠和过氧化物结合可以用作治疗一般性牙周病的附加物。这一论点促使人们对氯化钠－碳酸氢钠－过氧化物结合口腔保护进行大量的研究。这类产品在口腔保健品市场中仍然是吸引人的，曾有人提到，将含过氧化物牙膏和碳酸氢钠牙膏并列包装在一个硬式容器内，并由分开的管嘴同时挤出。这两种牙膏(一种透明，另一种不透明)能同时挤到牙刷上。一些公布的研究结果证实过氧化物/碳酸氢钠具有预期的治疗及美容优势。而用于牙周炎治疗上还有争论。碳酸氢钠在洁齿制品的应用还有待进一步探讨。

(2) 硅酸铝镁和硅酸镁钠

硅酸铝镁(Vecgum系列)和硅酸镁钠(Laponite XLG或XLS)也用于透明牙膏中作为研磨料和流变性调节剂。两者属凝胶型研磨剂。

(3) 有机聚合物

一些有机聚合物粉末，如三聚氰胺－甲醛共聚物、聚苯乙烯、聚乙烯和聚甲基丙烯酸酯类等可用作洁齿制品的研磨剂。一些有机聚合物粉末已在美容化妆品和矿磨膏中应用多年，制造工艺也较成熟，可制成特定大小、粒度分布均匀、不同形状的粉末。在口腔制品的使用时，应进行更严格的毒理学评价，且聚合时介质溶剂也有待改进(残留溶剂的毒性)。这类研磨剂是很有发展前景的。

二、保 湿 剂

保湿剂(Humectants)也是牙膏制品的一种主要组分，其主要功能包括两方面：对牙

膏本身特性和牙膏使用特性的作用。

(一) 保湿剂对牙膏本身特性的作用

① 作为研磨剂、增味剂、药物和其他组分的载体介质，形成平滑、均匀的膏体。

② 当牙膏长期暴露在空气时，能保持牙膏不会干燥发硬和防止当牙膏管口开启时因干硬受阻塞，经常保持牙膏呈可自由挤出的浆状。

③ 有抑菌作用，赋予牙膏以抗微生物作用的稳定性。

④ 与增稠剂结合，使牙膏具有良好的浆状结构。

⑤ 有助于牙膏保持相稳定，即防止水相与非水相分离。

⑥ 有助于制得透明和半透明凝胶型牙膏。

⑦ 降低牙膏的冻点，防止牙膏在低温时冰冻，在冷冻－热循环过程中，水分分出和稠度改变。

(二) 保湿剂对牙膏使用特性的作用

① 由于保湿剂本身固有的甜味，对牙膏增味剂的释放、效力和甜度有促进作用。

② 影响牙膏的泡沫量和特性。

③ 改善牙膏在口腔中的分散性和铺展性。

(三) 常用的主要保湿剂

常用的牙膏保湿剂是甘油、山梨醇、丙二醇、聚乙二醇，还有木糖醇、吡咯烷酮羧酸钠、和氢化葡萄糖及其聚合物等。现今，山梨醇溶液($w=70\%$)和甘油是主要的牙膏保湿剂。含有较高含量的氢化多糖的改性山梨醇用作牙膏的保湿剂更可取，可抑制牙膏中结晶生成。

除了保湿作用外，保湿剂还有微生物学方面的作用：保湿剂能阻止牙膏中微生物的生长和抑制口腔中微生物的新陈代谢，其结果抑制酸的产生。水的活度可定义为相同温度下溶液蒸气压与纯水蒸汽压之比，水的活度a_w决定介质溶液能否支持微生物生长，一般情况下，微生物生长要求$a_w>0.9$，甘油和山梨醇加于牙膏可降低膏体的a_w值，抑制微生物生长。此外，渗透压增加，很多微生物是不能忍受的。然而，不能完全依靠保湿剂解决防腐问题。必须从原料开始，以至整个生产过程，都应尽量减少微生物的污染。

纯的$w=40\%$山梨醇溶液或$w=30\%$甘油溶液可抑制细菌的袭击，但酶菌、酵母菌和对环境忍容力强的细菌，必须添加化学防腐剂抑制(例如苯甲酸及其衍生物)。甘油和$w=70\%$山梨醇的折光指数都约为1.47，而且能在配方中互换使用，可满足配制透明牙膏的需要(在透明牙膏中保湿剂和研磨剂的折光指数必须相近)。此外，口腔内残留的微生物[如链球菌(mutans)]不会使保湿剂发酵，但这些细菌会使碳水化合物代谢，产生有机酸，引起龋齿。

三、增稠剂/粘结剂[16]

牙膏用增稠剂/粘结剂是一类可以形成类凝胶结构的有机聚合物和无机物，或者两者的混合体系。其功能是使牙膏基质具有三维聚合网络结构，使牙膏具有良好的触变性。从牙膏管中能挤出光滑、发亮的细条，在口腔中容易分散，在销售和贮存时，具有较长的货架寿命。

(一) 牙膏用增稠剂/粘结剂聚合物或聚合物体系理想的流变性和有关性质

① 有较高、合适的屈服值，使磨料保持稳定的悬浮状态。

② 在低的浓度时，具有高的粘度。

③ 剪切变稀作用，使牙膏容易从管中挤出，铺展在牙刷上，在口腔中容易分散。

④ 在切应力取消后迅速复原(最好是立即复原)，使膏体从管中挤出后能成条状停留在牙刷毛上而不会塌下。

⑤ 在较宽的温度范围内保持其特性。

⑥ 有稳定体系的能力，可防止凝块生成或分层等。

(二) 选择增稠剂/粘结剂应考虑的主要因素

① 聚合物的流变特性。产生理想流变特性时的最低含量。

② 聚合物与牙膏中其他组分之间的作用。如协同作用、相容性，特别是对活性物的相容性。

③ 其他作用。对于膏体在口腔内，唾液中分散速率的影响，对于起泡能力的影响，使用时和用后的口感，对膏体颜色和香精气味的影响。

④ 制造时容易分散、溶胀和容易与其他组分混合。

⑤ 对微生物、酶、化学及热作用抵抗力。即有较长的货架寿命，运输和贮存条件下不分层和腐败。

⑥ 成本效益问题。

此外，还有一些问题需要考虑，如专利限制，原材料供应情况，制造设备的适应性和生产工艺的可行性和有效性等。这些问题虽都不是直接的技术问题，但在选用牙膏聚合物时往往起着决定性的作用，需要进行配方的独特设计或在质量要求上作些让步来解决这种问题。

一般使用聚合物混合物，两种聚合物混合体系就可获得理想的流变效果，三种聚合物在牙膏中不常见。性能与成本效益间微妙的平衡倾向于选择聚合物混合体系，其中每一种都具有自己独特的作用或协同效果。没有哪一种聚合物单独具有最佳性能，但聚合物的混合物体系往往可弥补两者之不足，产生令人满意的结构特征，比如，某些聚合物单独使用时，制得的牙膏出现“拉丝”现象，但当与一种具有切变应力取消后能迅速恢复的聚合物一同使用时，“拉丝”现象即可克服。

(三) 牙膏用聚合物

可供配制满意的牙膏结构的聚合物种类很多，Pader[16]推荐如下几类：

① 无机成胶聚合物，如二氧化硅气凝胶、沉淀水合二氧化硅、热解法二氧化硅、胶状硅酸铝镁、硅酸镁钠和硅酸盐白土。

② 改性纤维素制品，如羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟甲基羟乙基纤维素、羧甲基羟丙基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素和硫酸化纤维素。

③ 天然胶，如海藻酸盐、黄蓍胶、刺梧桐树胶、阿拉伯胶、茄替胶、金合欢胶、刺槐豆胶、海藻胶和瓜尔豆胶。

④ 菌类胶，如汉生胶(即黄原素胶)。

⑤ 天然混合聚合物，如琼脂、果胶、明胶和淀粉。

⑥ 合成有机聚合物，如聚丙烯酸酯和聚乙烯吡咯烷酮。

在第一篇第四章有关部分较详细讨论了这些聚合物的结构和性质。本节只讨论它们在牙膏配方中的应用。各种聚合物的特性各不相同，但有机聚合物共同特点是它们在干燥状态时成紧密聚集的分子链，溶剂化后解体形成聚合物链的胶状网络。对于某些聚合物，这种性质与pH和温度有关。对于某些聚合物，当有足够的阳离子存在时，可达到最大的凝胶强度。聚合物结构的强度与聚合物的浓度，表面活性剂的存在，香精和其他添加剂以及保湿剂体系的组成有关。体系的流变性质与聚合物性质有关。最终产品的性质也受这些因素的影响。

目前，国外市售主要牌号的牙膏使用的聚合物有：海藻酸盐、羧甲基纤维素、鹿角(菜)胶、黄蓍胶、刺槐豆胶、汉生胶、聚丙烯酸酯和水合二氧化硅。其他用作增稠剂的还有阿拉伯胶和茄替胶。两种聚合物复配使用较流行。

(四) 典型的聚合物

1. 海藻酸盐/酯

藻朊(Algin)是一种存在于所有棕色海藻(Phaeophycae)——叶黄素植物中的多糖化合物，它是一种高相对分子质量线性糖醛酸聚糖，其组成随海藻种类而变化。藻朊具有增稠、悬浮、乳化、稳定、成膜和成胶的能力，已在食品工业中应用多年。市售藻朊类产品为水溶性海藻酸钠、海藻酸异丙酯和海藻酸。

牙膏中已使用海藻酸盐，特别是海藻酸钠。$w=2.5\%$海藻酸钠水溶液在较大切变速率范围内具有假塑性。$w=0.5\%$的水溶液在低切变速率时为牛顿型流体，高切变速率时呈现假塑性。海藻酸钠即使在低浓度时也能形成高表观粘度的溶液。

海藻酸盐溶液的粘度随温度上升而降低，阳离子对其也有影响，如果增加乙醇和乙二醇等溶剂，溶液的粘度增加，最终产生海藻酸盐沉淀。螯合剂可以利用控制阳离子活性来影响海藻酸盐的粘度，可使其更具牛顿型流体的特征。海藻酸盐可与多种化合物(包括其他聚合物)相混，这些化合物将影响它的流变性。

尽管海藻酸盐可与多种水溶性有机溶剂配伍(如乙醇)，但长期贮存，粘度会增加。表面活性剂浓度高时，将使溶液粘度降低。在使用海藻酸盐作增稠剂/粘结剂时，必须考虑那些对其流变性影响较大的因素，如阳离子、螯合剂的存在，保湿剂的浓度和老化时的状态。

2. 羧甲基纤维素(CMC)

CMC常以相对分子质量40000～1000000范围不同粘度等级的羧甲基纤维素钠(SCMC)形式出售。SCMC是一种水溶性的β－脱水葡萄糖单元的线性聚合物。它是由β－脱水葡萄糖单元(每个单元含三个羟基)的羟基与一氯乙酸钠反应制得的。市售SCMC的取代度(DS)一般为0.4～1.4，最常用的为0.7～0.8。SCMC形成非牛顿型溶液。在低溶剂含量或无溶剂体系中其触变性受多种因素影响，如取代度、取代均匀性、含水量、长的存放时间、高切变应力等，每一种因素都能促使CMC解聚，造成触变性变差。SCMC在混合溶剂体系中表观粘度与其在纯水溶液中相似，只是稍高一些。当取代度一定时，其触变性与工艺条件、原材料有关。

在溶液中盐的存在会抑制SCMC溶液的粘度，盐可加速聚合物的解聚。SCMC可与许多单价阳离子共存。三价离子(如Al^{3+})和一些二价阳离子在一定条件下会使SCMC产生刚性凝胶，甚至还会形成沉淀。

盐对SCMC行为的影响极易判定，它随盐的种类、pH值SCMC的取代度及其与盐混合时的条件而变化。当把甘油加于SCMC水溶液时，可观察到"粘度增效"作用，分散于甘油/水混合物(60/40)体系的SCMC溶液的粘度为相同浓度水溶液的10倍，这种效应在其他一些聚合物体系中也有出现。

SCMC会受到化学和微生物降解，随之丧失其增稠作用。长时间加热，低pH值、碱度(氧存在下)以及来自微生物的纤维素酶都可能促进SCMC断链。

SCMC可与其他许多增稠水溶液的聚合物相混溶。当表观粘度相同时，SCMC的屈服值比其他聚合物低。因此，在低研磨剂/高保湿剂体系(Ⅰ型牙膏)中，使用SCMC时需添加其他触变性好的聚合物一起复配。阴离子表面活性剂对SCMC的粘度也有影响。

SCMC用作牙膏稳定剂有许多优点，它可形成一种平滑、透明、类乳液状的高保湿性的膏体，但它最好与触变性好的聚合物配伍使用。SCMC能与许多原料发生反应，在用于牙膏配方时务必谨慎。

3. 鹿角(菜)胶

鹿角(菜)胶是存在于某些红藻中的水溶性胶，它是一大类产品。由于分子中有硫酸化半酯基团，它可被看作多价阴离子电解质。鹿角(菜)酸盐的结构不同其流变性及化学性质也不同，它主要有三种不同的结构：κ，l和λ三种。κ和l型为胶凝剂λ型并不形成凝胶。

κ－鹿角(菜)胶在70℃以上溶于水，其钠盐可溶于冷水，它的溶胀能力与阳离子存在有关，与水溶性溶剂相容性好，与钾离子能形成最稳固的凝胶，但这些凝胶较脆，且有凝块发生，它在50～55℃可熔化，其水凝胶在剪切时会产生不可逆的破坏。

l－鹿角(菜)胶在70℃以上溶于水，其钠盐溶于水，钙盐则形成触变性分散体系，与水溶性溶剂配伍性好，与钙离子形成最稳固的弹性凝胶，且不会产生凝块。形成的类凝胶状的牙膏在85～90℃熔化。低于凝胶强度的鹿角(菜)酸盐呈假塑性。

市售各种鹿角(菜)胶都可进行选择，配入牙膏配方中，获得不同流变特性的产品。鹿角(菜)胶盐类反应活性极强，这主要是由于其硫酸化半酯基的强阴离子性与硫酸相似，使得可以通过适当地选择鹿角(菜)胶盐类品种与阳离子添加剂来制备各种不同强度与质量的凝胶，用鹿角(菜)胶可制得高凝胶强度，特别适用于配制高保湿剂/低磨擦剂牙膏。

刺槐豆胶与鹿角(菜)胶盐类共用，以增强和改进其凝胶强度与结构(用κ型)。鹿角(菜)胶广泛用于含高研磨剂牙膏中，其用量质量分数约为10%，其凝胶形成短结构，漂洗性好，热稳定性高。鹿角(菜)胶也可与水合二氧化硅一起使用于高保湿剂/低摩擦剂牙膏中。

4. 黄蓍胶

黄蓍胶为紫云英属灌木的流出物，它是微酸性的钙、镁和钾盐，与其他阴离子多糖相似，在三价离子存在时产生沉淀。由于它含有对酸不稳定的糖，可以自动水解，尤其在水合初期受热时会更明显。它在90℃可完全水合，受热对水合起促进作用。黄蓍胶受热会出现切变稀化，遇冷会切变稠化，故持续地冷都会使其粘度不断的增加。

含水黄蓍胶有高屈服值和假塑性，正适用于牙膏，它有增强悬浮体系悬浮固体颗粒的能力，也可稳定O/W乳液。然而，也有人认为这种假塑流体口感上稍具粘糊状。黄蓍胶可与许多其他树胶相混，但不与瓜尔豆胶、刺槐豆胶、淀粉和CMC反应。黄蓍胶还具有抗菌作用。

5. 刺槐豆胶

这是一种存在于角豆树种籽中的胶，它微溶于水，在80℃的水中加热，10min则全部水合，冷却时在溶液中仍保持游离的伸展分子形式，可作为增稠剂。工业产品中由于含内鲸蜡，会使溶液变混，但高纯度胶可得透明溶液。刺槐豆胶溶液呈假塑性，能容忍有限量与水不相混的溶剂。加热粘度会降低，在高温下会不可逆降解。在浓度$w=3\%$时，水溶液呈类凝胶状，但溶液不表现出屈服值。该溶液的表观粘度随剪切速率增加而明显降低，并达到最小的极限值。高速剪切会永久性破坏其分子结构。

刺槐豆胶可与汉生胶反应形成粘稠溶液，总浓度低时便成凝胶，这一性质特别适用于牙膏。但由于刺槐豆胶本身没有塑变值及其流变特性，故很少在牙膏中单独使用。

6. 汉生胶

汉生胶又名黄原素胶。它是由黄单细胞菌(Xanthomonas Campestris)在纯培养液中发酵制得的多糖，其主链与纤维素相似，含有钠、钾和钙离子。汉生胶的流变性质非常适合于制牙膏，尤其是用于低研磨剂/高保湿剂配方中。它的水溶液呈高假塑性，并有一定屈服值。汉生胶在各种条件下具重复性好，可预测的悬浮能力。它在低剪功速率时粘度高，随着剪切速度增加，其表观粘度下降；当剪切除去后，几乎即时恢复粘度。倾倒或挤压的剪切速率足以使黄原胶溶液降低其表观粘度。高剪切速率，其粘度降低。在用泵送时，该水溶液几乎没有粘度，但它可以承受胶体磨和均质器所施加的很高的剪切速率。

汉生胶溶液的粘度几乎不受pH和温度的影响。汉生胶可混入多量的水溶性有机溶剂。它甚至在65℃时也溶于甘油，但该溶液是粘滞的，这种胶对多数有机酸稳定，尽管它在长时间与某些高浓度盐溶液接触会凝胶化，但它可以与大多数盐类相混。这种胶对许多单价和二价阴离子的不受影响，但pH值高时会被高价金属盐析出，小量单价盐对制得黄原胶体系的最佳流变性是有益的，有些盐对其粘度还是有影响的。

汉生胶可与许多胶相混，并通过加入其他胶改进其流变性，如瓜尔豆胶、刺槐豆胶等。半乳糖配甘露聚糖与汉生胶有协同作用。汉生胶溶液一般要防腐，防腐剂一般是加于所制得的均质的浆体中。

7. 丙烯酸聚合物

丙烯酸聚合物使高保湿剂牙膏具有极好的流变性，但它作为牙膏的一个组分还是较新的。

商品Carbomer® 树脂是羧乙烯聚合物，相对分子质量范围450000～4000000，含有与聚烯基聚醚一样可交联的—(CH_2CHCO_2H)—基团。市售商品为干粉状，水分散的溶液pH为2.8～3.0(与浓度有关)。在溶剂化以前，它们的分子呈紧密卷曲状态，增稠作用有限。在水合时，分子伸展开。要使pH升高，完全显示其增稠作用，需要使分子完全伸展开。碱金属氢氧化物提高pH值的效果最好。

这种树脂形成高假塑性的溶液。它的稳定悬浮液和乳化能力与它的高屈服值有关，与粘度无关。因此，用较低浓度的树脂溶液即可稳定悬浮液。

高相对分子质量聚丙烯酸在pH6～8的效果最佳，超出这个范围，粘度便会大大的降低。相对分子质量较低的聚合物，粘度受pH影响较小。$w=1\%$中和的丙烯酸聚合物含水物为结实的凝胶状的物质。可溶性盐类，包括单价、两价和三价阳离子都会大大的降低聚丙

烯酸的增稠效果，盐效应的大小与组成有关。例如，在O/W型乳液中聚丙烯酸的增稠效果要较水中低。这在含少量保湿剂的牙膏配方中需特别注意。

丙烯酸树脂一般不与阳离子化合物相混。如果一种阳离子相对分子质量较大，并具有空间位阻，它将不会影响聚合物的增稠作用。

丙烯酸树脂对高切变敏感，剪切力过高会造成永久性粘度降低。温度对已中和的聚合物溶液只有较小的影响。相对分子质量4000000的溶液长期处于70℃也稳定，冻熔稳定性高。丙烯酸树脂可与其他聚合物配伍，例如汉生胶、水合二氧化硅，微生物在这种树脂溶液中不易繁殖。

8. 硅石粉

目前，牙膏用作增稠剂的主要硅石粉是二氧化硅气凝胶、沉淀二氧化硅和高温法二氧化硅。这类粉末与上述有机聚合物胶在化学性质上不同，但与它们一样，可以形成三维网络结构，使摩擦剂颗粒处于悬浮状态。尽管硅石粉在高研磨剂/低保湿剂体系中可应用，但主要用于低研磨剂/高保湿剂的牙膏中。

在美国，应用最广泛的硅石增稠剂是气凝胶和沉淀硅石。它们的颗粒大小、表面积和孔结构等是可变的，但它们都是无定形的，折光指数为1.46，适用于制备透明牙膏。

硅石增稠剂主要通过吸附液体的功能并形成溶剂化凝胶型结构而起作用。用它可制备高触变性的膏体。硅石增稠剂表现出屈服值，它是极好的研磨剂颗粒的悬浮剂。硅石气凝胶与沉淀硅石在低研磨剂/高保湿剂牙膏中用量质量分数约为5%～15%。加入有机聚合物可改进凝胶结构，因此，一般都将硅石与有机聚合物混合使用。

并非所有硅石都显示出触变性，只有当胶态粒子通过液相形成网络结构时才具增稠效果。当小的三维聚集体借氢键连在一起时，可形成最大的网络和出现触变性。氢键易受切变破坏，但除去切变力后，又可重新恢复氢键。

四、表面活性剂

表面活性剂在牙膏中的作用包括产生泡沫和清洁作用。泡沫量和特性直接影响到消费者接受的程度。表面活性剂对牙菌膜清除能力是有限的，但对牙齿表面菌落的生长有一些作用。

作为牙膏用表面活性剂必须是无味，不刺激口腔粘膜。近年来，也有报道一些表面活性剂有预防或治疗作用。

(一) 月桂醇硫酸酯钠盐(SLS)

SLS是应用最广泛的口腔制品用的表面活性剂。牙膏用SLS中残留的脂肪醇较低，以确保不影响牙膏的口味，此外，无机盐含量也较低，以重结晶级的为最好，但价格较高。

SLS有一次刺激作用，但在牙膏的用量范围内是很安全的。世界各国，已使用SLS几十年，大量研究证实SLS在牙膏中应用是安全的。也没有研究表明SLS会降低氟化物的效率，有报道认为SLS能增加牙釉质对氟化物的摄入。

(二) N－月桂酰肌氨酸钠〔$CH_3(CH_2)_{10}CON(CH_3)CH_2CO_2Na$〕

N－月桂酰肌氨酸钠在牙膏中较广泛应用，由于它的溶解度较高，也用于各类口腔制品。有些公司声称*N*－月桂酰肌氨酸钠具有抗龋齿活性和防酶作用，但临床试验并未证

实。1980年，美国OTC口腔制品和牙齿护理制品咨询评论专家组观察结果表明，N－月桂酰肌氨酸钠会引起口腔粘膜刺激。此后，尽管N－月桂酰肌氨酸钠仍然应用，但已逐步被SLS所代替，应用较少。

(三) 十二烷基苯磺酸钠(DOBS)

市售的十二烷基苯磺酸钠，包括直链和支链的烷基，以直链为主。它主要的特性是具有优良的起泡和清洁性能，且低毒性。DOBS应用不如SLS广泛，很重要的原因是纯的SLS生产工艺的发展，可提供牙膏用成本效益合理的SLS。

(四) 其他表面活性剂

文献中也报道过一些牙膏使用的表面活性剂，如蓖麻酸钠、磺基蓖麻酸钠、α－烯基磺酸钠、单甘油磺酸酯钠盐等。大部分都声称具有可能治疗效益(如影响牙菌斑的沉积和增加氟化物的作用)。

五、增　味　剂

增味剂包括甜味剂和香料。甜味剂是用来调节口感和口味，和香料配合，形成调和的复味。香料的作用包括：提供清新的口味和口感，掩盖牙膏基质原料的气味。

牙膏用香精的选择，对一种牙膏是否受消费者欢迎起着重要的作用。它不但要赋予牙膏以一定类型的香气，而且赋予一定类型的口味。质量较好的牙膏香精往往占原料成本的25%，可见香精选择是牙膏的关键问题之一。香精选择带有潮流特性，最流行的香精包括薄荷油、薄荷醇、肉桂及其混合物。薄荷醇有冷却作用，也较常添加丁香(或丁子香酚)、冬青油(或水杨酸甲酯)、桉叶油和茴香子等进行调节。

牙膏的其他组分对香味也有影响。二水合磷酸氢钙研磨剂牙膏气味优于碳酸钙研磨剂的牙膏。粉质研磨剂对香味有选择吸附作用，会影响到牙膏最终的气味和口感。活性物(如洗必泰)和pH值对牙膏的气味也有影响，碱性较重的牙膏使酯类香料易水解，醛类香料易聚合，酚类香料易于变色，这些问题在牙膏调香时都应加以注意。香味评定及其稳定性的评估也必须用最终产品来进行。

香精也是刺激性和过敏的来源，牙膏用香精一般都是食用级香精，各国有关香精原料的法规有差异，设计产品和调香时，都应首先考虑。

六、其他添加剂

(一) 缓蚀剂

牙膏管主要是铝管，铝管的腐蚀问题也是牙膏产品中重要的质量问题之一。现今较好的方法是用内层涂料和复合管方法防止腐蚀，但工艺较复杂，成本也增加。

一般铝管包装的腐蚀问题可通过添加缓蚀剂来解决。铝管的腐蚀是电化腐蚀。引起铝管腐蚀的内因是铝的纯度、退火的条件和工艺的影响；外因方面主要是牙膏的组分、pH值，以及对铝的缓蚀剂和激发剂的存在。铝管的纯度应大于99.7%为佳，铜的含量影响最大；退火温度不低于460℃，停留时间50～70s；防止正电性较高的金属及其他离子混入，控制卤族元素(腐蚀激发剂)含量；添加缓蚀剂等方法可防止铝管的腐蚀。

目前，广泛使用的缓蚀剂有硅酸盐$R_2O\cdot nSiO_2$(R_2O为K_2O或Na_2O)，其中$n=3.3\sim4.0$

为佳，一般用量质量分数<0.4%。磷酸盐缓蚀剂：Na_2HPO_4、$Na_2H_2P_2O_7$和$(NaPO_3)_6$等，pH值7～8较佳。

(二) 着色剂

牙膏有时也添加着色剂，以增加其外观的美感。牙膏用着色剂一般与食品着色剂相近，必须服从各国的有关法规。一些天然色素，如叶绿素可用作绿色着色剂。

(三) 漂白剂

牙膏和牙粉中添加漂白剂有助于除去牙齿上的污斑。这类漂白剂都是氧化剂，包括过硼酸钠、过氧化镁、过氧化氢－尿素化合物和稳定后的过氧化氢等。这类产品经长期贮存，活性减小，甚至丧失。

第四节　低研磨剂/高保湿剂(Ⅰ型)和高研磨剂/低保湿剂(Ⅱ型)牙膏的比较

市售牙膏按其研磨剂和保湿剂的比例可分为两类：低研磨剂/高保湿剂(Ⅰ型)和高研磨剂/低保湿剂(Ⅱ型)。可根据市场的需要、原料来源、成本核算和所要求的功能进行配方设计，有些产品是介乎Ⅰ型和Ⅱ型之间。

一、低研磨剂/高保湿剂牙膏(Ⅰ型)

由于牙膏中研磨剂和保湿剂比例的差别，制成牙膏的性质有所不同，然而，各有其优缺点。Ⅰ型牙膏具有如下优点(典型配方见表5－2－6)：

表 5-2-6　Ⅰ型牙膏典型配方(质量分数/%)

活性剂	单氟磷酸钠	0.78
研磨剂	二氧化硅干凝胶	14.00
粘结剂/增稠剂	羧甲基纤维素	0.30
	水合二氧化硅	8.00
	聚乙二醇－1450	5.00
保湿剂	山梨醇(70%)	46.72
	甘油(96%)	20.90
表面活性剂	月桂醇硫酸酯钠盐(牙膏用)	1.50
增味剂	薄荷香型	2.00
	糖精	0.20
着色剂	食用水溶性着色剂	0.50
防腐剂	苯甲酸钠	0.10

① Ⅰ型使用水合二氧化硅作为研磨剂，在产品中氟化物的生物可利用性很高，并在贮存时仍能保持，与氟化物的种类无关，氟化钠、单氟磷酸钠或氟化锶其结果都一样。

② Ⅰ型牙膏可制成透明或半透明的牙膏。

③ 在Ⅰ型牙膏中，可使用的化妆品或治疗性活性物范围较宽广。

④ 从研磨剂含量、香精和外观效果看，Ⅰ型牙膏配方设计的灵活性较大。

⑤ Ⅰ型牙膏的相对密度低于Ⅱ型牙膏。

⑥ 尽管研磨剂的含量较低，Ⅰ型牙膏仍能保持清洁牙齿表面的研磨性。

⑦ 现今，已有很多公司生产水合二氧化硅供牙膏使用，原料来源充足，并可提供各方面的技术帮助。

二、高研磨剂/低保湿剂牙膏(Ⅱ型)

现今，市售的牙膏多属于Ⅱ型牙膏，Ⅱ型牙膏典型配方如表5－2－7所示，它的优点如下：

① 可根据研磨剂和保湿剂的经济成本，广泛地选择研磨剂，可使用一种或多种研磨剂的复配，达到较好的成本效益。不像Ⅰ型牙膏主要使用水合二氧化硅作研磨剂，成本较高。

② Ⅱ型牙膏的相对密度大于Ⅰ型牙膏。

③ 可根据Ⅱ型牙膏配方使用传统的、价廉的包装材料，如一般铝管、纸/铝箔/聚乙烯压片材料。

表 5－2－7　　Ⅱ型牙膏的典型配方(质量分数/%)

研磨剂	碳酸钙	48.00
增稠剂/粘结剂	鹿角(菜)胶	0.94
保湿剂	甘油	22.00
表面活性剂	月桂醇硫酸酯钠盐	2.00
增味剂	精油	0.80
	糖精钠盐	0.20
防腐剂	苯甲酸钠	0.50
其他	去离子水	加至100.00

第五节　牙膏生产工艺过程

牙膏是一种复杂的混合物，它是一种将粉质研磨剂分散于胶性凝胶中的悬浮体。牙膏生产工艺过程可以是全自动、半自动和间歇式，可根据生产需要采取不同的方式。现今，已有成套的配料—混合制备—灌装的生产线出售。大多数牙膏配方可以在一个容器内将所有的原料混合，然后脱气，即可制得最终产品。由于这种方法要制得均匀的膏体所需的混合时间较长，耗费较多的能量，产品的质量也较难保证，所以，这种简单混合方法在大规模生产中已不使用。在讨论牙膏生产工艺过程以前，简略总结一下牙膏的配方原理及各种结构成分的作用对设计工艺流程是有帮助的。

一、牙膏的配方原理及各结构成分的作用

① 连续液相(除表面活性剂外)是决定膏体粘度的基本组分。

② 增稠剂/粘结剂，增加连续相的粘度和决定与剪切相关的性质以及与时间相关的行为(如剪切变稀、触变性)。

③ 研磨剂粒子可增加膏体的粘度，粘度增加程度取决于粒子含量、颗粒大小分布和粒子的形状。

④ 表面活性剂对流变性质有各种各样的影响，一般来说，会降低粘度。

⑤ 牙膏中其他制剂对牙膏结构影响较少。

二、牙膏生产的工艺过程

牙膏生产可在室温下进行，也可适当地加热，以便加快某些过程的速度(如溶解过程)。一般牙膏生产过程如图5－2－1所示。该类生产过程是采用分步配制溶液(除粉末、月桂醇硫酸酯钠盐和香精外)，然后将各种预先配制好的溶液泵入一个合适的真空混合器内混合，接着吸入粉剂原料，待全部粉剂混合均匀成浆后，加入预先与保湿剂混合均匀的月桂醇硫酸酯钠盐和香精，小心混合防止泡沫生成，或用计量泵将月桂醇硫酸酯钠盐/保湿剂浆液和香精，定量地不断泵入产品流中混合。最后进行脱气，贮存和灌装。各生产厂家可根据配方、原材料性质、预混合的需要和生产规模确定具体生产工艺和设备。

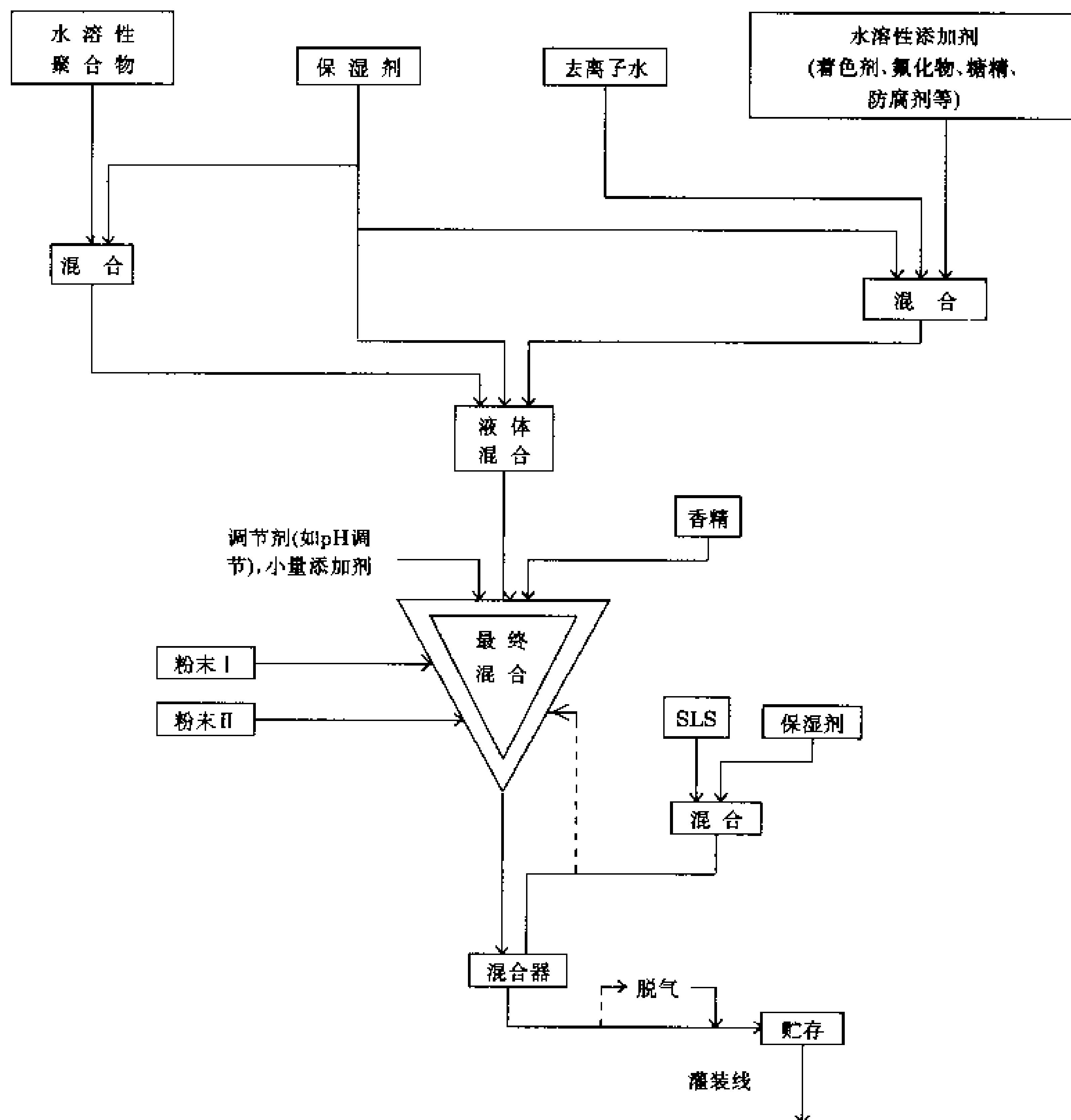


图 5－2－1 牙膏生产流程图

第六节　牙膏配方实例

配方5-2-1　　**牙膏配方**[17](质量分数/%)

组分	1	2	3	4
二水合磷酸氢钙(DCPD)	47	47	33	48
碳酸钙	5	—	5	5
磷酸氢钙(DCP)	—	—	11	—
硅酸锆	—	—	—	1.2
甘油	26	40	25	10
山梨(糖)醇(70%)	—	—		10
羧甲基纤维素钠	0.75	—	1	—
硅酸铝镁(Veegum)	—	—	0.5	—
N-月桂酰肌氨酸钠	2	—	1.1	—
鹿角(菜)胶	—	1	—	1.5
月桂硫酸酯钠盐	—	1	0.9	1.2
糖精钠	0.2		0.22	—
氯仿	—	3	3.3	—
香精	0.8	1	1.3	1.2
苯甲酸钠	0.5	—	—	
去离子水	17.75	7	17.68	21.9

配方5-2-2　　**含水合二氧化硅研磨剂牙膏**(质量分数/%)

	1[15]	2[18]	3(泵式牙膏)[18]
二氧化硅干凝胶	—	14.00	—
沉淀二氧化硅研磨剂	20.00	—	13.2
二氧化硅增稠剂	—	7.00	0.1
甘油	18.00	—	34.9
山梨(糖)醇(70%)	50.20	69.00	12.2
聚丙烯酸树脂(Carbomer 940)	0.25		—
汉生胶	0.50	—	—
羧甲基纤维素(CMC, 7MF)	—	0.30	0.6
聚乙二醇-1450	—	4.00	
聚乙二醇(400)	—	—	3.0
鹿角(菜)胶钙盐	—	—	0.1
碳酸钙	—	—	17.8
月桂醇硫酸酯钠盐	1.20	1.50	1.2
二氧化钛	0.70		1.0
单氟磷酸钠	—	0.78	0.8
氟化钠	0.24		
糖精钠	0.10	0.20	0.2
苯甲酸钠	—	—	0.2
硅酸钠	—	—	0.2
甘油磷酸钙	—	—	0.1
轻质矿物油(NF)	—	—	1.0
$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	1.50	—	—
$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$	0.6	—	—
香精	0.90	1.0	1.0
着色剂	适量	—	0.7
去离子水	5.81	2.22	11.7

配方5-2-3　透明牙膏配方(质量分数/%)

	1[18]	2[19]	3	4	5
铝硅酸钠(ZeO 49)(研磨剂)	·	17.000	17.000	17.000	17.000
二氧化硅增稠剂(Zeosyl 200)		7.000	6.500	6.500	6.500
二氧化硅干凝胶(研磨剂)	14.00	—	—	—	—
二氧化硅气凝胶(增稠剂)	8.00	—	—	—	—
甘油(96%)	20.90	25.000	25.000	25.000	25.000
山梨(糖)醇(70%)	46.72	44.053	44.405	44.591	44.405
羧甲基纤维素钠	0.30	0.240	0.190	0.190	0.190
氟化钠	·	0.100	0.100	—	—
单氟磷酸钠	0.78	-	—	0.760	0.760
聚乙二醇	5.00	—	—	—	—
月桂醇硫酸酯钠盐	1.50	1.666	1.765	1.765	1.765
糖精钠	0.20	0.170	0.170	0.170	0.170
苯甲酸钠	0.10				
香精	2.00	1.000	1.000	1.000	1.000
分散蓝铝色淀(C.I.12726)	—	0.011	—	0.0035	—
水溶性FD&C蓝染料(1%)	—	—	0.190	—	0.190
群青蓝色素	—	—	—	0.0005	—
着色剂	0.50	—	—	—	—
去离子水	加至—	100.000	100.000	100.000	100.000

配方5-2-4　含三水合氧化铝的牙膏[20](质量分数/%)

	1	2	3
三水合氧化铝	52.00	45.00	50.00
山梨(糖)醇(70%)	27.00	27.00	27.00
羧甲基纤维素钠	1.10	1.10	1.10
糖精钠	0.20	0.20	0.20
单氟磷酸钠	0.80	0.80	0.80
苯甲酸	0.15	0.15	0.15
月桂醇硫酸酯钠盐	1.50	1.50	1.50
苯甲酸钠	0.20	0.20	0.20
香精	0.85	0.85	0.85
二氧化钛	—	—	2.00
去离子水	16.20	23.20	16.20

配方5-2-5　抑制牙周病有关出血和水肿的牙膏[21](质量分数/%)

凝血酸(Tranexamic acid)	0.10	羧甲基纤维素钠	1.50
赖氨酸	0.10	糖精钠	0.10
甘油	10.00	香精	适量
二水合磷酸氢钠	40.00	去离子水	加至100.00
山梨(糖)醇(70%)	10.00		

配方5-2-6　　用PVP稳定香精的牙膏[22](质量分数/%)

	1	2(凝胶型)
二水合磷酸氢钙	48.76	—
含少量氧化铝的二氧化锗		18.00
二氧化硅增稠剂	—	5.50
甘油(99.5%)	22.00	18.00
山梨(糖)醇(70%)	—	41.00
聚乙二醇(600)	—	3.00
羧甲基纤维素(7MF)	1.00	—
羧甲基纤维素钠	—	0.35
月桂醇硫酸酯钠盐	1.20	1.20
单氟磷酸钠	0.76	0.76
焦磷酸四钠	0.25	—
苯甲酸钠	0.50	0.50
糖精钠	0.20	0.30
香精(薄荷油、留兰香油、薄荷醇)	0.84	—
聚乙烯吡咯烷酮(PVP)	0.10	0.10
香精		0.89
二氧化钛	—	0.50
FD&C Blue#1(1%水)	—	—
去离子水	24.39	加至100.00

配方5-2-7　　用乙酸钾作保湿剂牙膏[23](质量分数/%)

三水合氧化铝	50.00	糖精	0.20
山梨(糖)醇(70%)	20.00	二氧化钛	1.00
乙酸钾	5.00	甲醛	0.04
月桂醇硫酸酯钠盐	1.50	香精	1.00
羧乙基纤维素钠	1.00	苄醇	0.10
单氟磷酸钠	0.76	去离子水	加至100.00

配方5-2-8　　含低研磨剂牙膏[24](质量分数/%)

甘油	25.00	苯甲酸钠	0.50
水合二氧化硅	20.00	水解聚丙烯酰胺(35%)	1.00
月桂醇硫酸酯钠盐	1.00	去离子水	52.50

配方5-2-9　　含抗坏血酸衍生物预防和治疗牙龈炎和牙周炎牙膏[25](质量分数/%)

	1	2	3
二水合磷酸氢钙	20.0	—	—
碳酸钙	20.0	—	—
三水合氧化铝	—	45.0	—
沉淀二氧化硅	—	—	25.0
凝胶二氧化硅	2.0	2.0	—

续表

	1	2	3
山梨(糖)醇	20.0	25.0	25.0
丙二醇	2.5	—	—
甘油	—	—	25.0
羧甲基纤维素钠	1.0	1.0	—
聚乙烯吡咯烷酮	—	—	1.0
月桂基二乙醇酰胺	1.0	—	—
月桂醇硫酸酯钠盐	1.5	1.5	—
月桂酰肌氨酸钠	0.3	—	—
蔗糖单棕榈酸酯	-	1.0	—
聚甘油月桂酸酯	—	—	1.0
失水山梨醇聚氧乙烯(60EO)醚单月桂酸酯	—	—	0.5
糖精钠	0.1	0.2	0.2
抗坏血酸磷酸酯镁盐	0.2	0.1	—
抗坏血酸硫酸酯二钠盐	—	0.05	—
抗坏血酸磷酸酯钠盐	-	—	0.05
对羟基苯甲酸乙酯	0.1	—	0.1
苯甲酸钠	—	0.1	—
乙醇	—	0.1	—
柠檬酸二钠	0.3	0.1	—
磷酸二钠	0.2	0.3	0.5
洗必泰	—	—	0.1
香料	0.8	1.0	1.0
去离子水	加至100.0	加至100.0	加至100.0
pH值	8.38	7.98	8.12

配方5-2-10　　抗菌牙膏[26](质量分数/%)

$C_6F_{13}CH_2CH_2N^{\oplus}(CH_3)_3 \cdot Cl^{\ominus}$	0.06	糖精钠	0.10
三水合氧化铝	30.00	甘油	10.00
凝胶二氧化硅	5.00	山梨(糖)醇(70%)	15.00
羟乙基纤维素	0.40	香料	0.80
月桂醇硫酸酯钠盐	1.50	去离子水	加至100.00

配方5-2-11　　除牙菌斑牙膏[27](质量分数/%)

$C_{18}N_{37}N^{\oplus}(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2SO_3^{\ominus}$	1.00	糖精钠	0.10
磷酸氢钙	40.00	甘油	10.00
凝胶二氧化硅	5.00	山梨(糖)醇(70%)	15.00
羧甲基纤维素钠	1.00	香料	0.80
月桂醇硫酸酯钠盐	1.50	去离子水	加至100.00

配方5-2-12 含三聚磷酸盐的防牙结牙膏[28](质量分数/%)

水合二氧化硅(研磨剂)	14.000	三聚磷酸钠(食用级)	5.000
水合二氧化硅(增稠剂)	8.000	氢氧化钠(25%)	1.800
甘油(99%)	10.000	月桂醇硫酸酯钠盐	1.150
聚乙二醇-8	3.000	FD&C蓝#1(0.2%)	0.168
汉生胶	0.700	FD&C黄#10(0.2%)	0.137
山梨(糖)醇(70%)	29.609	D&C红#30	0.017
氟化钠	0.243	香料	0.800
糖精钠	0.214	去离子水	24.206
二氧化钛	0.956		

配方5-2-13 不会使牙齿沾污的牙膏[29](质量分数/%)

甘油	8.00	聚醚(Pluronic F108)	2.00
羟丙基甲基纤维素	3.40	氟化钠	0.22
PVP	2.00	蛋白质增甜剂(Talin)	0.02
双葡萄糖酸洗必泰(20%)	5.30	香精	0.02
糖精钠	0.10	去离子水	加至100.00
水合二氧化硅	16.00		

配方5-2-14 含磷酸化多羟基化合物抗牙石牙膏[30](质量分数/%)

山梨(糖)醇(70%)	56.3	磷酸化山梨醇或木糖醇	1~3
二氧化硅干凝胶	14.0	单氟磷酸钠	0.8
二氧化硅气凝胶	10.0	羧甲基纤维素钠	0.4
聚乙二醇	5.0	糖精钠	0.2
月桂醇硫酸酯钠盐	1.6	色素(1%溶液)	0.07
香精	1.10	去离子水	加至100.00

配方5-2-15 含焦磷酸盐防牙垢牙膏[31](质量分数/%)

水合二氧化硅研磨剂	10.00	焦磷酸四钠*	2.50
水合二氧化硅增稠剂	8.00	氟化钠	0.24
山梨(糖)醇(70%)	40.00	糖精钠	0.20
聚乙二醇-1500	5.00	二氧化钛	1.00
月桂醇硫酸酯钠盐	1.70	香料	1.20
十二烷基苯磺酸钠	0.50	甲醛	0.04
汉生胶	0.60	去离子水	加至100.00
焦磷酸四钾*	3.10		

* 两种焦磷酸盐总含量相当于$w=3.3\%\ P_2O_7^{4-}$

配方5-2-16　　含有防止牙齿腐蚀的填充材料的键合牙齿的牙膏[32](质量分数/%)

磷酸氢钙	7.5	月桂基磺基乙酸钠	0.7
碳酸钙	5.0	氢氧化铝	0.1
碳酸氢钠	5.0	糖精钠	0.5
碳酸镁	1.25	香精	1.0
山梨(糖)醇	20.0	对羟基苯甲酸甲酯	0.5
玉米淀粉	1.3	对羟基苯甲酸丙酯	0.03
纤维素胶	4.0	单氟磷酸钠	0.76
过氧化钙	2.4	二氧化钛	1.00
过硼酸钠	1.5	去离子水	47.46

注：香精的组成(以质量分数计)：薄荷脑20%，绿薄荷油NF20%，无萜绿薄荷油30%，薄荷油20%，茴香油10%

配方5-2-17　　含姜科生药提取物的牙龈消炎剂牙膏(质量分数/%)

	1	2
磷酸氢钙	49.0	—
水合二氧化硅	--	27.0
鹿角(菜)胶	1.4	
羧甲基纤维素	—	1.0
甘油	20.0	15.0
山梨(糖)醇	—	40.0
月桂醇硫酸酯钠盐	1.0	1.5
益智有机溶剂可溶成分	1.0	—
莪术有机溶剂可溶成分	—	2.0
糖精钠	0.1	0.2
苯甲酸钠	0.3	—
对羟基苯甲酸甲酯	—	0.2
香料	0.8	0.8
去离子水	加至100.0	加至100.0

注：该类牙龈消炎剂中可使用的姜科生药有生姜、干姜、缩砂、高良姜、莪术、益智、小豆蔻、红豆蔻、草豆蔻、白豆蔻、姜黄等，可单独使用，也可复配使用，使用有机溶剂可溶成分

第七节　其他洁齿制品

一、牙　　粉

牙粉是原始的、最简单、最便宜的洁齿制品。现今，已几乎完全地被牙膏所取代。由于在无水干燥的情况下，组分之间不会相互反应，配方上较简单。一些组分如氟化物和氧化剂可以保持的有效浓度较牙膏高。

牙粉配方中另一个问题是制备的粉料粒子大小均匀，防止振动时产生分离现象，同时确保在贮存时不会结团。

配方5-2-18　　牙粉配方(质量分数/%)

	1	2	3	4
沉淀碳酸钙	95.0	20.0	96.0	75.0
二水合磷酸氢钠	—	79.0		23.2
棕榈酸钠	5.0	-	-	—
月桂醇硫酸酯钠盐	—	1.0	2.0	1.0
过氧化镁	—	-	2.0	
单氟磷酸钠		—	—	0.8
香精、甜味剂	适		量	

在制备时，可将香精和甜味剂用小量酒精溶解，然后混入已混合好的混合物中，再充分混合。

二、牙齿洁白剂

牙齿洁白剂也称为牙齿漂白剂，牙齿洁白剂的作用是借助活性物或药物去除牙齿表面的沾污物，如各种色斑、油渍等。市售牙齿洁白剂呈粉末状、片剂和液态等。其主要组成为氧化剂、活性物、碱类和电解质等。

(一) 牙齿洁白剂使用的氧化剂

① 四水合过硼酸钠$NaBO_3 \cdot 4H_2O$或较确切表达为$NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$，含活性氧$w=10.38\%$。市售商品含活性氧约为$w=10\%$。

② 一水合过硼酸钠$NaBO_3 \cdot H_2O$或$NaBO_2 \cdot H_2O_2$，含活性氧$w=16\%$。市售商品含活性氧约为$w=15\%$。

③ 过碳酸钠$2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$。

(二) 其他洁齿用活性物

一些专利文献报道过一些洁齿用活性物，用于除去牙齿的污垢、斑点和烟渍等，其中包括如下活性物：

仙人掌浆液	聚乙烯吡咯烷酮
柠檬酸	苯甲酸钠
二羟酰胺基酸	EDTA－Na_4
二甘酸酯类	二甘酸钠
乙醇酸	葡萄糖酸钠
乳酸	酒石酸
对氨基苯甲酸	三羟酰胺基酸
胰酶	蛋白酶
淀粉酶	锌盐
浮石	十一烯酸钠
磺基蓖麻醇酸钠	

(三) 牙齿洁白剂

牙齿洁白剂的作用是使由唾液和食物残留粒子形成的污垢除去，除去牙上的污垢，

并进行消毒。固态产品溶于水，形成溶液，使用时渗入污垢内，产生氧气泡，有助于使食物污垢变得疏松，碱的存在使部分污垢溶解。电解质对粘膜上的沉积物有加溶作用。这些作用的结合使污垢变得疏松，浸泡合适的时间后，较容易地刷牙除去。

过硼酸钠或过碳酸钠用量范围质量分数为20%～50%，液体制品也有使用次氯酸钠稀溶液。一些羟基羧酸、螯合剂、酶类对牙齿洁白都有作用。一些表面活性剂有较好的清洁作用，如十一烯酸钠对油烟的漂白有特殊的效果。

配方5-2-19　除牙菌膜和牙斑的洁齿剂(质量分数/%)

对氨基苯甲酸	2.000	甘油	17.750
浮石(Pumice)	75.988	羟乙基纤维素	0.230
二氧化钛	4.00	糖精钠	0.032

配方5-2-20　牙齿洁白剂(质量分数/%)

	1	2	3
过硼酸钠	40.0		—
过碳酸钠	—	40.0	88.0
氯化钠	30.0	40.0	10.0
磷酸三钠	30.0	—	—
硅酸钠/或其它粘合剂	—	—	2.0
碳酸钠	—	20.0	—
香精、着色剂	适		量

配方5-2-21　含过氧乙酸牙膏漂白凝胶[34](质量分数/%)

聚乙二醇(PEG600)	15.000	香精	1.500
过氧乙酸(35%)	0.394	糖精钠	0.2000
聚醚(Pluronic F-127)	20.000	去离子水	加至100.000
吐温-20	1.200		

配方5-2-22　牙膏漂白组分[35](质量分数/%)

尿素过氧化物	3.00	乙醇	60.00
EDTA钠盐	0.15	去离子水	加至100.00
羟乙基纤维素	12.50		

三、假牙清洁剂[36]

目前，市售的假牙清洁剂在使用时，先将欲清洗的假牙浸入水中，随即放入清洁剂，便会产生一些气体和起清洗作用的有效物质，使沾附在假牙上的污物松动并被除去。许多专利中介绍的这类清洁片剂主要含起氧化和消毒作用的含氧化合物(如过硫酸盐和过硼酸盐)、无水软水剂(磷酸盐和聚磷酸盐)、螯合剂、发气剂(碳酸钠和碳酸氢钠)、柠檬酸、酒石酸、氨基磺酸或它们的盐、防腐剂(苯甲酸和羟基苯甲酸酯)以及粘合剂、分散剂、表面活性剂、香精和色素等。它们的水溶液可呈酸性、中性或碱性，这取决于清洗剂的具体组成。多数情况下，这些清洗剂能在较短时间内完成清洗作用，但有时也会需要较长的时

间，如1～2h。

上述这类假牙清洁剂都有一个共同的缺点，只有当溶液温度高于60℃时，过硼酸盐类氧化剂才能释放出具有漂白活性的HOO^-离子。而通常洗涤假牙时水溶液的温度只有30～40℃，致使清洗剂的氧化和消毒功能几乎没有发挥出来。根据上述各种不足，德国专利提出了具有低温特性的含过硼酸盐清洁剂和含胰酶的清洁剂。

配方5-2-23　　具有低温特性的含过硼酸盐假牙清洁剂(片剂)(质量分数/%)

一水过硼酸钠	30	四乙酰乙二胺	1.5
过硫酸钾	20	聚乙二醇20000	4
碳酸氢钠	20	聚乙烯吡咯烷酮	1.5
亲水性SiO_2细粉	1.5	脂肪醇醚	1.0
十二烷基苯磺酸钠	0.75	防腐剂	1.0
硬脂酸三甘油酯	0.5	薄荷粉	0.5
碳酸钠	5	靛蓝L－蓝2和喹啉黄L－黄－3	0.25
硫酸钠	4	有机膦酸或盐	1.5
柠檬酸钠	7		

注：混合物压成片状，水溶液pH8，在30℃下洗涤10min即完成清洗

配方5-2-24　　含胰酶的假牙清洁剂(片剂)(含量/g)

	1	2
胰酶	12.5	12.5
碳酸氢钠	32.5	32.5
柠檬酸	10.0	10.0
聚乙二醇－4000	5.0	5.0
硫酸钠	12.0	10.0
月桂基硫酸钠(95%)	2.0	2.0
三聚磷酸钠	15.0	15.0
焦磷酸钠	6.0	6.0
Silicon G－910	1.0	1.0
薄荷油	0.2	0.2
色素	0.035	0.04
氨基磺酸	—	3.0
苯甲酸	—	3.0

注：将上述成分混匀后压成片状

第八节　牙刷和其他机械洁齿方法

牙刷和刷牙在口腔卫生中起着重要的作用，牙膏的功能也是需要通过使用牙刷摩擦作用才体现出来。刷牙和其他机械洁齿方法是保持口腔卫生很有效的手段。不少生产口腔清洁制品的公司(如Colgate)把牙刷生产列为该公司主要产品之一。

(一) 牙刷的功能

牙刷是日常清洁牙齿和保持口腔健康及卫生的关键器具。牙刷设计得当，可提高各类口腔卫生产品的效能，即使不用牙膏，只用水刷牙也可以较满意地保持口腔健康和卫生。

根据一些发展国家的统计资料，60%的成年人一般是起床后和上床前刷牙，每天刷牙两次，妇女刷牙比男士认真。另一方面从不同国家的牙膏销售量看，有些国家和地区，相当数量的人是不刷牙或很少刷牙。现今，大量的临床试验的数据表明，经常刷牙可有效地减少或防止牙周疾病，除去牙齿污垢和按摩牙龈。经常使用有良好预防作用的牙膏刷牙有如下作用：

1. 清除牙菌斑

经常认真地使用牙刷刷牙是能较完全除去龈上菌斑。一般情况下，只能部分地除去。如图5－1－2所示，每天刷牙使牙菌斑减少，每天又不断地形成新的牙菌斑，最后达到稳定平衡。各个人刷牙的效率不同，可能为A/B或C/D曲线(图5－1－2)。刷牙的效率与一些因素有关，其中包括：牙刷刷牙移动的方法、刷牙的时间长度、运用牙刷的能力、对刷牙方法的了解、牙刷的形状和好坏等。

大多数人是不重视刷牙的方法，影响到刷牙的效果。用旧的牙刷对除去牙菌斑是无效的。

2. 除去色斑，使牙齿亮白

牙刷另一作用是与研磨剂配合除去牙齿表面色斑，使牙齿亮白，保持容貌美观。刷牙时必须用力，利用牙膏中研磨剂摩擦作用，清洁牙齿表面。

3. 传输药品或活性物

在刷牙时，通过牙刷的往复运动，使牙膏中的药物或活性物输运到牙齿和口腔各个角落，可预防或减少口腔和牙齿疾病，使口气清新。一般认为，牙刷只起有限的作用，牙膏的配方是关键的。

4. 软组织的刷洗

有人认为牙刷接触牙龈软组织，起着按摩作用，可促进附着的牙龈角质化，但过度的刷牙也可能引起软组织外伤。

(二) 牙刷的结构和设计

牙刷是由把柄、颈部和刷头三部分组成，刷头是牙刷主要起刷牙作用的部分，它是由一行行尼龙细丝毛束所组成。过去流行的猪鬃毛已被尼龙细丝所取代。尼龙细丝卫生、安全、成本低和重现性好，尼龙毛束可制得均匀、挺直标准的毛束。

Bass[1] 推荐牙刷把长152.4mm，宽11.1mm三行尼龙毛，每行有六束尼龙毛，每束有80根尼龙毛，其直径0.18mm，长度为9.52mm。相似的设计也适用于儿童牙刷，把长127.0mm，尼龙毛直径0.13mm，长度8.73mm。市售牙刷种类很多，不少专利报道了对牙刷的改进，除造型和毛束的安排上不同外，一般按尼龙毛的直径分为软、中、硬三类，其直径分别为：0.012～0.015cm、0.02cm和0.0275cm。最近，Colgate公司出口牙刷外围软毛按摩牙肉，中间硬毛清洁牙齿，牙刷头部呈钻石型，能深入口腔难刷的部位，可避免碰伤牙肉。有些牙刷具有弹性把柄，有利于刷头压力的控制。

在国外市场，电动牙刷已销售多年，有往复运动和转动的刷毛，其目的是使刷毛更有效，但一直未能广泛推广应用。

刷牙的效率与各种因素有关，临床试验表明，牙刷的使用方法和新旧程度比牙刷造型设计更为重要。刷牙时也应注意安全，刷毛末端一般为圆头，压力不宜过大，以免造成软组织外伤。

(三) 其他机械洁齿方法

大多数人只刷牙，这样做不足以较完全清除牙菌斑。牙缝间和龈下部位是牙菌斑引起的牙病主要的发源地，要清除这部分污垢，使用牙刷较难达到目的，需要其他辅助的用具，现今机械洁齿的用具包括:

① 口腔清洗器: 对减少牙龈炎有效，但清除牙菌斑的作用有限。

② 牙线: 牙线能有效除去牙菌斑，改善牙龈的情况，但要求较熟练的手工技巧才可获得最大的效益。

③ 木尖梢(Wooden tips): 由软木制成，不会伤害软组织，不推荐用于牙缝空间，其头部几乎占据全部牙缝空间。

④ 橡胶尖梢: 固定在刷把末端的尖型柔软的橡胶尖梢，用来清除牙面或软组织污垢。

⑤ 牙缝刷: 市售牙缝刷是单束毛刷或微型化瓶刷状，目前仍未普及，但效率较高。

参考文献

〔1〕 Pader, M.,Oral Hygiene Products and Practice, Marcel Dekker, New York, 1989

〔2〕 Wilkinson, J.B. eds, Dentifrices, in Harry's Cosmeticology, 7th, Chemical Publishing Company, Inc., New York, 1982,pp.508～629

〔3〕 Pader, M., Dental Products, in Chemistry and Technology of the Cosmetics and Toiletries Industry, Williams, D.F. et al eds,Blackie Academic & Professional,1992, pp.210～257

〔4〕 Gershon, S.D. et al, Dentifrices, in Cosmetic Science and Technology, Vol.1, 2nd Ed. Balsam, M.S. et al eds., Wiley Interscience, 1972, pp.423～531

〔5〕 Pader, M., Recent Advances in Dentifrices, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.3, 63～70(1992)

〔6〕 森 茂树等,《口腔清洁卫生产品的动向和问题》,见《日用化学工业译丛》,1991(2),44～46页。

〔7〕 Klüppel, H.J.,《口腔和牙齿清洁品中的有效成分》,见《日用化学工业译丛》,1990(5),44～45页。

〔8〕 李焕珍译,《口腔用抗菌剂》,见《日用化学工业译丛》,1993(5),47～48页。

〔9〕 US 4,150,151(1979)

〔10〕 李焕珍译,《口腔用牙齿保护剂》,见《日用化学工业译丛》,1994(3),39～41页。

〔11〕 丁时华译,《口腔制品》,见《日用化学工业译丛》,1987(3),62～63页。

〔12〕 Gaffar, A., Global Implemetation of Chemical Tartar Control Technology, Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.3, 73～78(1992)

〔13〕 王万绪译,《防牙垢口腔成分》,见《日用化学工业译丛》,1993(1),47～49页。

〔14〕 李小明译,《用于控制牙石的磷酸化多羟基化合物》,见《日用化学工业译丛》,1994(2),41～44页。

〔15〕 李伟年译,《含三水合铝的牙膏》,见《日用化学工业译丛》,1992(5),44～45页。

〔16〕 Pader,M., Binders and Thickeners for Toothpaste cosmetics & Toiletries, Vol.103, No.12,84～93(1988)
〔17〕 Votaw, V.M., Dentifrices, in The Chemistry and Manufacture of Cosmetics, Vol.Ⅲ,de Navarre, M.G. eds, Continental Press, 1975, pp.445～469
〔18〕 US 4,830,221
〔19〕 金郁静译,《透明有色牙膏》,见《日用化学工业译丛》,1991(4),43～45页。
〔20〕 李伟年译,《含三水合铝的牙膏》,见《日用化学工业译丛》,1992(5),44～45页。
〔21〕 JP 05,117,137(1993)
〔22〕 US 4,590,065
〔23〕 EP 283,231(1988)
〔24〕 US 4,828,833(1989)
〔25〕 李焕珍译,《口腔用品》,见《日用化学工业译丛》,1993(6),44～46页。
〔26〕 李焕珍译,《口腔用抗菌剂》,见《日用化学工业译丛》,1993(5),47～48页。
〔27〕 李焕珍译,《口腔用牙齿保护剂》,见《日用化学工业译丛》,1994(3),39～41页。
〔28〕 李伟年译,《含三聚磷酸盐防牙结石牙膏》,见《日用化学工业译丛》,1993(2),45～47页。
〔29〕 WO 93 16,681(1993)
〔30〕 李小明译,《用于控制牙石的磷酸化多羟基化合物》,见《日用化学工业译丛》,1994(2),41～44页。
〔31〕 李伟年译,《防牙垢口腔成分》,见《日用化学工业译丛》,1993(1),47～49页。
〔32〕 US 4,603,045
〔33〕 李焕珍摘译,《牙龈消炎剂》,见《日用化学品科学》,1995(1),13～14页。
〔34〕 EP 545,594(1993)
〔35〕 EP 511,782(1992)
〔36〕 胡征宇摘译,《假牙清洁剂》,见《日用化学工业译丛》,1991(1),46～47页。

第三章　含　漱　剂

含漱剂(Oral rineses)已在欧美工业发达国家流行多年，这可能与社交生活礼仪有很大的关系。日常使用含漱剂主要是消除由于细菌或酵母菌分解食物残渣所引起的口臭，清洁牙齿，使口气清新。含漱剂也简称为漱口水(Mouthwash)。

近年来，口腔保护用品成为个人护理品市场上增长最快的部分。1992年，英国口腔保护用品市场销售总额为2.75亿英镑，其中牙膏占55%，漱口水占19%，牙刷占18%，其余8%为软蜡线除牙缝尘垢和薄显色片。我国含漱剂发展较慢，但随着社交生活礼仪变化，对含漱剂的要求会不断地增加。

第一节　含漱剂概述

一、含漱剂的分类和功能[1~4]

一般来说，含漱剂主要的功效在于清洁口腔，掩盖口臭和使口腔内留下舒适清爽的感觉。从这个意义看，含漱剂可作为化妆品出售。由于许多含漱剂内含有杀菌剂和一些对牙齿疾病有预防或治疗作用的活性物，并申明为疗效含漱剂。这类产品常被列为处方药品或OTC，例如含抗菌剂洗必泰的含漱剂在美国被列为处方药出售，而很多其他国家则列为OTC出售。

近年来，含漱剂市场竞争也很激烈，着重强调其预防和治疗牙齿及口腔疾病，增进口腔健康的功能。根据当今市场的发展，主要有三大类的含漱剂：

① 只申明清洁口腔，使口气和口腔清新的含漱剂。

② 具有特定药效的含漱剂，如含氟化物的含漱剂。

③ 申明可抑制牙菌斑及其可能引起后发症的含漱剂。

此外，还有刷牙前使用的含漱剂，其主要作用是使牙菌斑疏松，在刷牙时容易除去。

现今，市售的各种含漱剂的种类较多，满足各种特殊的需要，按照其功能范围可较细地分成如下各类；防止不愉快口腔气味；抑制龋齿(含氟化物)；有助于除去或抑制牙菌斑生成；抑制牙垢或牙石生成；促进软组织健康和作为专业牙齿护理辅助制剂等各类专门的含漱剂。

上一章中已详细介绍了洁齿制品使用的活性制剂，其中的大部分适用于含漱剂使用。表5－3－1列出部分市售含漱剂使用的抗菌剂。

二、含漱剂的配方组成

按照剂型，含漱剂包括：(A) 水溶液，纯的或用水稀释的溶液。(B) 气雾剂，直接喷入口腔内。(C) 浓集物，用较大量的水稀释才可使用。(D) 特殊方式，如粉末和片剂，使用时

表 5-3-1　　部分市售含漱剂使用的抗菌剂[3]

抗菌剂	可能功效				
	牙周疾病处理	清新口气	牙菌斑控制	缓解牙齿和口腔疼痛炎症	预防牙龈炎
葡萄糖酸洗必泰	×		×		×
月桂醇硫酸酯钠盐		×	×		
洁尔灭			×	×	
氯化十六烷基吡啶		×			×
氯化十六烷基吡啶和杜灭芬		×			
血根碱			×		
锌盐		×	×		
对氯间二甲酚		×		×	
酚				×	
精油		×	×		×
苯甲酸		×			
姜科生药有机溶剂提取物					×

放人水中溶解，片剂容易崩解。尽管不同的剂型的配方组成略有差别，但由于功能方面有共同之处，其基本配方如表5－3－2所示。

表 5-3-2　　一般含漱剂的配方组成

结构成分	主要功能	代表性原料	含量范围w/%
食用香料	使含漱剂在使用时有愉快感，使口腔即时和用后有清新、凉爽的口感；用香料愉快的气味压抑口臭，使口气暂时感到清新、愉快。有些香料有杀菌作用	最流行为薄荷，肉桂香也很流行	0.8～2.0
乙醇	有刺激和清新感，增强香料的作用，有助于使某些香料组成加溶，对清洁作用和杀菌作用也有贡献	食用级乙醇	0～25
保湿剂	赋予产品"体质感"，抑制在瓶盖上因水分蒸发析出结晶	甘油、丙二醇、山梨(糖)醇	0～2
表面活性剂	加溶香精；如果需要，可有起泡作用；降低表面张力，有助于除去口腔内的污垢，有些表面活性剂有杀菌或抑菌作用	月桂醇硫酸酯钠盐、聚醚(Poloxamer 407)	0～2
增稠剂	赋予产品"体质感"和粘度	天然或合成水溶性聚合物(食品级)	0～2
水	溶剂和介质	去离子水	加至100
特殊制剂：抗菌剂	增加抗菌作用能与唾液蛋白和口腔粘膜作用	洗必泰	按需要
收敛剂		$ZnCl_2$	按需要
氟化物	抗龋齿作用	氟化钠	按需要
着色剂	改善产品外观，赋色，薄荷香用绿色，肉桂香用红色，也可为无色透明显示出纯净	用FD&C和D&C着色剂	适量

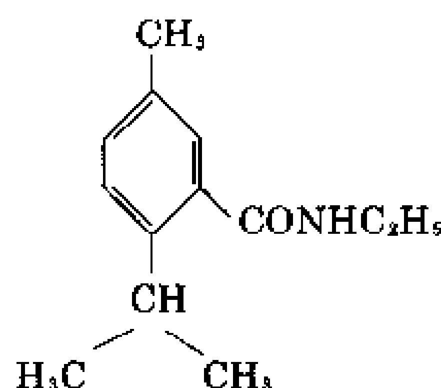
(一) 香精

市售的含漱剂的香气和口味往往是消费者选择的主要因素，这些增味剂包括香精(或精油)和甜味剂。它们的作用是掩盖口臭，改善口感，使用后有清新、凉快的感觉。大多数消费者对气味和口感的重视程度超过其疗效。最流行的香精(或精油)是*l*－薄荷醇、冬青油(水杨酸甲酯)，还有茴香脑、丁子香酚、*l*－香芹酮和肉桂等。

l－薄荷醇清凉作用并不在于它的挥发性，而是由于神经触觉处发生化学作用造成的凉感。在1971～1976年间，对*l*－薄荷醇进行了合成研究，结果发现有1200多种化合物具有清凉作用，其中有使用价值的化合物取决于下列基本参数：低毒，具有一般效果和可接受的清凉活性，淡的气味和味道，弱挥发性，使用稳定和成本。满足所有因素的最佳条件且适宜于商品生产的两种产品是：*N*－乙基－薄荷烷－3－羧酰胺(WS3)和*N*,2,3－三甲基－2－异丙基丁酰胺(WS23)。这些化合物的结构和性质如下[6]：

N－乙基－薄荷烷－3－羧酰胺

结构：左旋



CAS注册号：39711－79－0

外观：白色粉末

熔点：88℃

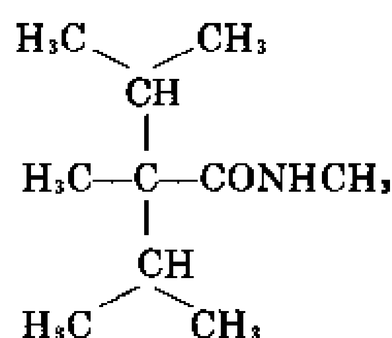
气味：淡

平均口凉感限量：0.2μg

安全性："一般公认为是安全的"(GRAS－FEMA：3455)。LD_{50}5.3g/kg(白鼠)，LD_{50}2.9g/kg(兔)

N,2,3－三甲基－乙－异丙基丁酰胺

结构：



CAS注册号：51115－67－4

外观：白色晶体

熔点：63℃

气味：淡

皮清凉感限量：约150μg

安全性：该化合物经使用证明不会引起接触性过敏，对眼睛试验呈阴性反应，并认为对皮肤无刺激感。

这两种化合物有优良的清凉效果且无刺痛感、刺激感或灼伤感之类的副作用。当用量小于神经系统的清凉感量时，也有香味改性效果。这两种化合物已在食品、医药、化妆品和其他日用品中广泛应用。漱口水中用量质量分数为0.05%～0.25%。

(二) 乙醇

乙醇在含漱剂的作用如表5－3－2中所示。近年来，对含漱剂和牙斑去除剂及其他含酒精的口腔制品的安全性日益关注。1991年6月，癌症研究中心William. J.Blot等人发表

的一篇题为"漱口水的使用和口腔调理剂与咽部致癌的危险"的文章。研究表明，使用含$w=25\%$或更多酒精的漱口水者患有这种癌症的机会较高，加速癌变的机会与经常使用漱口水和抽烟的人以及饮用酒类的人有关。经调查，抽烟喝酒的人(男40%，女60%)有患这种癌症的危险。

美国FDA非处方药品口腔保健咨询专家小组发表的一篇专论中指出，漱口水中的酒精可认为是癌症先兆口腔粘膜白色疾患形成的因素。专家组要求作进一步研究并建议限制口腔抗菌剂中酒精用量。为了响应这些号召，非处方药品制造商协会作出一个在"口腔用非处方药"中减少酒精含量计划，对以下产品有限制: (A) 对成年人和青少年用品，酒精的最大含量质量分数为10%。(B) 对6～12岁的儿童用品，酒精最大含量质量分数为5%。(C) 对6岁以下儿童用品基本上不允许含酒精，即质量分数小于0.5%。该计划很快地就被非处方药咨询委员会承认。这些产品不包括植物萃取物，因为植物萃取物需含较高浓度的酒精才能溶解其它组分。这个规划是没有法律性约束的，但它反映了漱口液发展的趋向。

乙醇是一种中枢神经系统抑制剂，可迅速的由胃肠系统吸收，然后，主要在肝脏由酶(乙醇脱氢酶)产生代谢作用。在代谢过程中，生成减少烟酰胺的腺嘌呤二核苷酸，导致减少葡糖异生及血糖过低。当乙醇含量高时，可发生嗜睡症、麻木或死亡；儿童饮用含$w=26.9\%$酒精的漱口水140.94ml即可死亡，即使较小的量也能引起严重的伤害作用。强制减少漱口水中酒精含量是很有必要的。

(三) 表面活性剂

表面活性剂的主要作用是香精加溶和产生泡沫。有报道认为月桂醇硫酸酯钠盐有抗牙菌斑的作用。一些阳离子表面活性剂有抗菌作用，由于用量太低，对香精没有加溶作用。

市售大多数的含漱剂是刷牙后使用的。80年代中，刷牙前使用的抗牙菌斑的含漱剂(PBDR)开始进入口腔制品市场，一些含漱剂也声明可在刷牙前或刷牙后使用。一般情况下，含漱剂用量约为10～15ml，在口中停留30s左右，然后漱口。在停留时间内，往往感到口腔中有"沙沙声"("swishing")。

专利文献[7]报道，含有洗涤剂和$w=2\%$苯甲酸钠的PBDR，在刷牙前使用，可除去大量的牙菌斑和使牙菌斑软化，刷毛较容易地将其清除。临床试验结果表明，只用含漱剂可除去13%～20%沾污的菌斑，并证实3～6周后，可大大地减少牙菌斑的积聚。PBDR较独特，一般不应用阳离子杀菌剂。阳离子杀菌剂溶液带苦味，需添加较浓的香精，而PBRD主要活性物为月桂酸硫酸酯钠盐，体系具有清洁作用(清除牙菌斑)和消灭牙菌斑细菌的作用。

脱臭含漱剂[8,9]也是市售较流行的漱口液。当前，牙科文献中公认挥发性硫化物，如硫化氢、甲硫醇(CH_3SH)和甲硫醚[$(CH_3)_2S$]等是产生口臭的主要组分。这些带有恶臭的挥发性硫化物主要是通过口腔微生物对口中含氨基酸、胨蛋白质的硫化物腐化作用而产生的。这些物质易存于唾液和牙斑中，也可从夹在牙齿间、牙龈裂缝中或粘在粘液膜、舌上的不规则表面上的蛋白质类食物颗粒及剥落的口腔上皮、食物残渣和类似物中得到。要消除口臭，必须清洁口腔，杀灭或抑制口腔细菌的生长，添加香精掩盖口臭。Ratcliff[8]提出由含$w=0.02\%$二氧化氯的去离子水溶液组成，用冲洗法除臭，快速见效，二氧化氯易于氧化硫化物。它也能有效地控制恶臭中所含的细菌，并能减少牙菌斑。为了改善二氧化氯

溶液的气味和外观，可加入适当的增甜剂和着色剂，如糖精、胡椒和着色剂。

含漱剂制备工艺与化妆水相似，主要把所有试剂分别或一起溶解，过滤，最好微级过滤器过滤。含聚合物的制品可澄清，不过滤。最终产品可使用玻璃或塑料容器包装。较常使用的塑料是聚氯乙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯。应注意到塑料瓶对含漱剂香味的影响。

第二节 含漱剂配方实例

配方5-3-1 **薄荷型含漱剂**[9](质量分数/%)

乙醇	10.0	聚醚(Poloxamer 407)	2.0
香精(薄荷醇30%，水杨酸甲酯30%，薄荷油30%，桉叶油素10%)	0.25	糖精钠	0.05
		去离子水	加至100.00
甘油	10.0		

配方5-3-2 **含葡糖酸洗必泰含漱剂**[10](质量分数/%)

葡糖酸洗必泰	0.12	糖精钠	0.01
椰子油酰胺丙基甜菜碱	0.25	甘油	10.00
氮杂环烷基二磷酸酯钠盐 (Sodium azacycloalkane diphosphonate)	0.59	乙醇	10.00
		香精	0.04
		去离子水	加至100.00

配方5-3-3 **含锌和氟化物抑制牙结石含漱剂**[11]

成　分	每2L用量	成　分	每2L用量
乙醇(95%)	105.6ml	香精	2.72g
甘油	40.0ml	含水柠檬酸	6.14g
聚醚(Pluronic F-127)	20.0g	氟化钠	1.0g
吐温-80	1.0g	柠檬酸锌	6.46g
氢氧化钠(10%水溶液)	26.0ml	色素溶液	20.0ml
糖精	1.16g	去离子水	加至2L

配方5-3-4 **抗牙结石含漱剂**[12](质量分数/%)

聚氧乙烯琥珀酸钠(5.00%NaF)	0.05	香精	0.08
甘油	10.00	加溶剂	0.08
苯甲酸	0.05	甜味剂	0.02
氢氧化钠	0.20	着色剂	0.04
乙醇(95%)	8.00	去离子水	加至100.00

配方5-3-5 **防止牙齿变棕色含漱剂**[13](质量分数/%)

氨基胍	1.400	薄荷油	0.500
葡糖酸洗必泰	0.120	甘油	10.000
乙醇	11.600	吐温-60	0.300
糖精钠	0.150	去离子水	加至100.000
着色剂(FD&C Blue No.1)	0.001		

配方5-3-6　　含抗牙石活性物薄荷型含漱剂(质量分数/%)

磷酸化多羟基化合物(山梨醇)	1～3.5	甘油	7.50
乙醇	10.0	聚醚	2.0
香精(薄荷醇30%，甲基水杨酸酯30%，薄荷油30%，桉叶油10%)	0.25	糖精钠	0.05
		去离子水	至100.00

配方5-3-7　　防牙龈炎和牙周炎口腔抗菌含漱剂[14](质量/g)

PAM[87%单过邻苯二甲酸镁，13%双(邻苯二甲酸氢)镁]	0.0885	月桂醇硫酸酯钠盐	0.0394
		糖精	0.0120
碳酸氢钠	0.1959	百里酚	0.0078
磷酸单钠	0.1896	甘草亭酸单铵(Magnasweet－100)	0.0038
柠檬酸	0.1575	食用蓝色染料	0.0001
薄荷油	0.0522	去离子水	15.0000

配方5-3-8　　含特定高碳烷基甜菜碱的含漱剂[15](质量分数/%)

$(CH_3)_2N^{\oplus}CH_2CH(OH)CH_2OPO_3^{\ominus}C_{18}H_{37}$	0.50	聚氧乙烯氢化蓖麻油	0.50
月桂醇硫酸酯钠盐	0.10	香料	0.20
乙醇	20.00	着色剂	适量
糖精钠	0.10	去离子水	加至100.00

配方5-3-9　　片状口腔清洁剂[15](质量分数/%)

$C_{18}H_{37}N^{\oplus}(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2SO_3^{\ominus}$	0.20	阿拉伯树胶	5.00
柠檬酸	0.20	香料	适量
氯化溶菌酶	0.50	乳糖	加至100.00

配方5-3-10　　含姜科生药的防治牙龈炎含漱剂[16](质量分数/%)

乙醇	15.0	益智有机溶剂可溶成分	1.0
糖精钠	0.03	香料	0.8
月桂基二乙醇胺	0.4	去离子水	加至100.00

配方5-3-11　　抗龋齿含漱剂[17](质量分数/%)

甘油	10～40	防腐剂	0.3
N^{α}－烷基精氨酸	0.1～1.5	聚醚(Pluronic F－108)	2.0
氟化钠	0.2	去离子水	加至100.0
香精	1.0		

配方5-3-12　　浓缩漱口液(质量分数/%)

A相	亚麻醇酸锌(Grillocin CW90)	2.20
	甲醇	0.20
	乙醇(99%)	69.10
	芳香油	3.00
B相	山梨(糖)醇(97%)	20.00
	乳酸(90%)	0.50
	去离子水	加至100.00

注：pH＝6.00，A相组分依次溶解，然后将B相加入A相，加入乳酸后配方变得透明

配方5-3-13　　抗牙菌斑/抗龋含漱剂[18](质量分数/%)

乙醇(95%)	10.00	甘油	2.00
聚氧乙烯蓖麻油	0.50	聚半乳糖胺A-HCl	0.01
香精	0.10	去离子水	加至100.00
山梨醇	3.00		

配方5-3-14　　抗龋齿浓缩型含漱剂[19](质量分数/%)

苯甲酸钠	1.40	非离子表面活性剂	0.90
月桂醇硫酸酯钠盐	2.20	香精	0.90
乙醇(95%)	15.00	去离子水	79.30
糖精钠	0.30	柠檬酸(调节pH值)	pH5.6～6.2

配方5-3-15　　浓缩含漱剂[20](质量分数/%)

$C_6F_{13}CH_2CH_2N^{\oplus}(CH_3)_3 \cdot Cl^{\ominus}$	50.00	聚氧乙烯蓖麻油	3.00
乙醇	20.00	香料	3.00
糖精钠	1.00	着色剂	适量
甘草酸二钾	0.50	精制水	加至100.00

参考文献

〔1〕 Pader, M., Oral Hygiene Products and Practice, Marcel Dekker, New York,1989

〔2〕 Pader, M., Oral Rinses, Cosmetics & Toiletries, Vol.109, No. 10,59～68(1994)

〔3〕 Pader, M, Dental products, in Chemistry and Technology of the Cosmetics and Toiletries Industry, williams, D.F. et al eds, Blackie Academic & Professional, 1992,pp. 250～257

〔4〕 Wilkinson, J.B. eds, Mouthwashes, in Harry's Cosmeticology, 7th, Chemical Publishing Compang, Inc., New York,1982, pp.626～629

〔5〕 Parrish, M.A. et al,王亵志译,《市场上受欢迎的生理清凉剂》,见《日用化学工业译丛》,1988(1),61～63页。

〔6〕 白羽译,《强制减少漱口水中的酒精含量》,见《日用化学工业译丛》,1994(1),44～45页。

〔7〕 US 4,657,758(1987);US 4,666,708(1987)

〔8〕 US 4,689,215(1987)

〔9〕 Rosenberg, M., Diagnosis and Treatment of Bad Breath, Cosmetics & Toiletries, Vol.111, No.2, 85～90(1996)

〔10〕 EP 480,811

〔11〕 US 428955

〔12〕 EP 306,056(1989)

〔13〕 EP 327,919(1989)

〔14〕 WO 92 18,091(1992)

〔15〕 李焕珍译,《口腔用牙齿保护剂》,见《日用化学工业译丛》,1994(3),39～41页。

〔16〕 李焕珍译,《牙龈消炎剂》,见《日用化学品科学》,1995(1),13～14页。

〔17〕 丁时华译,《口腔制品》,见《日用化学工业译丛》,1987(3),62～63页。

〔18〕 JP 62,294,607(1987)

〔19〕 JP 05 32, 538(1993)

〔20〕 李焕珍译,《口腔用抗菌剂》,见《日用化学工业译丛》,1993(5),47～48页。

第六篇　美容化妆品

美容化妆品的历史很悠久，远古时期，古代人在宗教仪式上将面部或身体涂上各种色彩，后来发展成为面部和身体的装饰美容及保护用品。美容化妆品主要是涂敷于脸面及指甲等部位，利用色彩变化，赋予皮肤色彩，修整肤色或加强眼、鼻部位的阴影，以增强立体感，从而使之显示出更具魅力。同时，也可用于遮盖雀斑、伤痕和痣之类的皮肤缺陷。

自50年代以来，由于美容术的进步，美容化妆品开始普及，各种不同的美容化妆品不断地被开发出来。从其功能方面看，不仅仅是给皮肤施加色彩，而且还具有保护皮肤免受有害的紫外线照射，防止口唇干燥，或者湿润皮肤等次级作用[1,2]。美容化妆品应具备美化、保护(皮肤)和心理的功能。

按照使用的部位不同，美容化妆品可分为脸部(包括脸颊)、眼部、唇部和指甲美容化妆品。按照功能不同，美容化妆品可分为基础美容化妆品和局部美容化妆品。美容化妆品的剂型也是多种多样的。其中包括粉体型、乳化分散型、油中分散型和水中分散型；若按形态和包装分类有粉末、压粉、粉饼、纸片、条状、乳液、膏状、铅笔型等，市售美容化妆品的名称和分类较多样化，表6－1列出一些常见市售的美容化妆品种类、名称和形态。

表 6-1　　美容化妆品的分类

使用部位	使用目的	名称(英文名)	形态
脸部和颈部	打底和补色用粉类	散白粉(Loose face powder)	疏松粉末
		粉饼(Compact powder或Pressed powder)	压制成型(干用)
		水白粉(Liquid powder)	粉体分散于水和甘油
		纸白粉(Paper powder)	纸基白粉
	打底和补色用分散体系	粉条(Pan stick)	粉体分散于油脂中，呈固态膏状
		粉底霜(Foundation cream),可为O/W或W/O乳化体系	粉体分散于O/W或W/O乳液中
		乳液粉底(Liquid make－up或Liquid foundation)	粉体颜料分散于油脂和蜡中含粉料和颜料较多的粉底霜
		条状粉底(Stick make－up)	
		掩饰性粉底(Concealer)	
	补色，美容	艳丽饼(Beauty cake,或Paste powder)	着色粉体分散于油脂中，呈软膏或半固态
	舞台化妆和婚礼化妆(颈用)	练白粉(Kneaded powder)	白粉体分散于甘油溶液，白粉含量较高
	胭脂类美容化妆	粉饼型胭脂(Cake rouge,或Compact rouge,或Pressed powder blusher)	压制成型
		膏状胭脂(Cream rouge)可为O/W或W/O乳化体系或无水分散体系	膏状
		液态胭脂(liquid rouge)	乳液状
		蜡基胭脂(Wax－based rouge)	棒状

续表

使用部位		使用目的	名称(英文名)	形态
脸部和颈部		胭脂类美容化妆	气雾剂型胭脂(Aerosol rouge)	气雾剂型
		治疗红斑、丘疹和湿疹	彩虹液(Calamine lotion)	乳液
			含异极石(Calamine)	
眼部	眼皮(眼睑)	擦于眼皮,产生阴影,增加立体感	眼影粉饼(Eye shadow cake)	成型于小浅盘
			眼影膏(Eye shadow paste)	油膏状
			眼影条(Eye shadow stick)	棒状
			眼影笔(Eye shadow pencil)	彩色笔型
			眼影液(Liquid eyeshadow)	乳液
	睫毛	染睫毛	睫毛饼(Mascara cake)	压制成型
			睫毛霜(Cream mascara)	膏霜状
			睫毛液(Liquid mascara)(可为O/W或W/O型)	乳液
	眼皮下边缘	沿上下睫毛根部用细笔画出细线,增加眼睛魅力	眼线液(Liquid eyeliner)	乳液
			油剂,W/O,O/W型(薄膜或非薄膜型)	
			眼线笔(Eyeliner pencil)	彩色笔型
			眼线饼(Eyeliner cake)	压制成型
	眼眉	修饰眼眉	眉笔(Egebrow pencil)	彩色笔型
			补充装眉笔[Eyebrow pencil(Refillable)]	活动笔式
唇部		赋色、防干裂、防晒	口红(Lipstick)(油性型和乳化型)	棒状
		防干裂,滋养,增加光泽	透明唇膏(Transparent lip)	棒状
		描划唇形	唇线笔(Lipliner pencil)	彩色笔型
		口红表面形成保护膜	护彩唇笔(Lasting fix Lip coat pen)	活动笔型
指甲		赋色,防护	指甲油(Nail enamel或Nail lacquer)	粘液
		除去旧指甲油皮膜	指甲油除去液(Enamel movers)	混合溶剂
		除去指甲周边和指甲上老化表皮	指甲表皮角质层除去液(Cuticle remover)	液态
		除烟渍,污点	指甲漂白液(Nail bleach)	液态
		营养指甲	润甲霜(Nail cream)	膏霜
			指甲强壮剂(Nail strengthener)	液态
		指甲增白	指甲增白剂(Nail white)	笔型或膏型
		抛光指甲	指甲抛光剂(Nail polish)	笔型或膏型
		加速干燥,增加光泽	指甲油速干剂(Nail drier)	液态

第一章　脸部美容化妆品

脸部美容化妆品主要包括白粉和扑粉类制品、打底用的基础美容化妆品和胭脂等。在1990年，美国和欧洲脸部美容化妆品销售额约为35亿美元，其中粉类占25%，液态粉底占46%，胭脂占29%。

脸部美容化妆品(Face make－up)应是较容易涂抹在脸部，形成平滑的覆盖层，并具有自然的外观，且容易在脸部均匀分布，不会积聚在皱纹和毛孔内。粉类和粉底的色调应为较浅的肉色，或略带润湿外观的淡珠光色调，胭脂应是各种半透明的红色。随着潮流变化和不同的民族习惯，半透明程度，颜色的深浅和类型，其他外观特性都有较大的差异。

第一节　美容化妆品的主要原料

美容化妆品的组成主要是由着色颜料、白色颜料、珠光颜料和体质颜料(即填充剂)等粉体部分和作为这些粉体原料分散所使用的基剂成分所组成。粉体在基剂良好的分散，形成稳定的体系是美容化妆品制造技术的关键问题。

基剂成分随不同剂型而改变。一般基剂包括凡士林、液体石蜡、各种蜡类、合成酯类、羊毛脂及其衍生物、天然植物油、二甲基硅氧烷及其衍生物等油溶成分，甘油、丙二醇保湿剂和表面活性剂等。还有防腐剂、抗氧化剂和香料等。

对于美容化妆品来说，粉体原料的种类和特性，粉体在基体的分散形成均匀稳定的体系是直接影响到其遮盖性和着色性等化妆效果。有关这类粉体的特性已在第二篇第九章《着色剂和粉体》有关部分详细论述。

一、美容化妆品使用的粉体应具备的基本性能

1. 安全性高

粉体应符合有关法规，对皮肤、粘膜等无刺激作用，不含有害的重金属(如铅和汞)和砷等杂质，无微生物污染，不会由于微生物作用而产生毒性或刺激作用。

2. 稳定性好

对热、光、药品、油脂及香料等不发生变色、变质、改变气味、变形和分离等质量劣化。

3. 混合性和分散性良好

与粘合剂或其他粉体的混合性良好，不会聚结成团，易于在皮肤表面铺展和分散。

4. 使用感觉良好

涂布时有柔和感，涂敷后能感到爽滑，无异物感。

美容化妆品使用的粉体种类很多，性能各异，配方设计时应根据产品品质特性要求加以选择，如具有适度的遮盖力、光滑性、吸收性和附着性等要求。实际上，单一的粉体不能满足要求，一般需要具有不同特性的粉体复配使用，发挥其所长，达到最佳的效果。

二、美容化妆品使用的主要颜料和粉体的种类及其功能

对于美容化妆品来说，特别重要的是具有良好的化妆效果，即具有良好的遮盖性和着色性。这些功能主要是由粉体部分实现的。表6－1－1列出美容化妆品主要使用粉体和颜料的种类及其功能。

表 6-1-1　　美容化妆品主要使用的粉体和颜料表

种类		原料	功能
体质粉体	无机填充剂(体质粉体)	滑石粉、高岭土、云母、绢云母、碳酸镁、碳酸钙、硅酸镁、二氧化硅、硫酸钡、硅藻土、膨润土	铺展性 吸收性 填充作用
	有机填充剂(体质粉体)	纤维素微球、尼龙微球、聚乙烯微球、聚四氟乙烯微球、聚甲基丙酸酯微球	
	天然填充剂(体质粉体)	木粉、纤维素粉、丝素粉、淀粉、改性淀粉	
白色颜料		钛白粉、氧化锌	遮盖性
着色颜料	有机	(合成)食品、药品及化妆品用焦油色素	着色性
	无机	红色氧化铁、黄色氧化铁、黑色氧化铁、锰紫、群青、氧化铬、氢氧化铬、赭石、炭黑	
	天然	β－胡萝卜素、红花素、胭脂红、叶绿素、藻类	
珠光颜料		鱼鳞箔、氯氧化铋、云母钛、氧化铁处理云母钛、鸟嘌呤、铝粉	光泽性
金属皂		硬脂酸镁、硬脂酸锌、硬脂酸铝、月桂酸锌、肉豆蔻酸锌	附着性

三、美容化妆品使用粉体的性质[3,4]

(一) 遮盖力(Covering power)

遮盖力是美容化妆品使用的粉体的重要性质之一。良好的遮盖力可隐蔽皮肤表面各种缺陷，如瑕疵、疤痕、大毛孔和过度的光泽。

二氧化钛、氧化锌、高岭土和氧化镁等常用来增加美容化妆品的遮盖力。这类白色颜料是为了调整制品的色调和遮盖力。粉体的遮盖力与粉体的折光指数、粒径大小和介质有关(见表6－1－2～6－1－3和图6－1－1)。

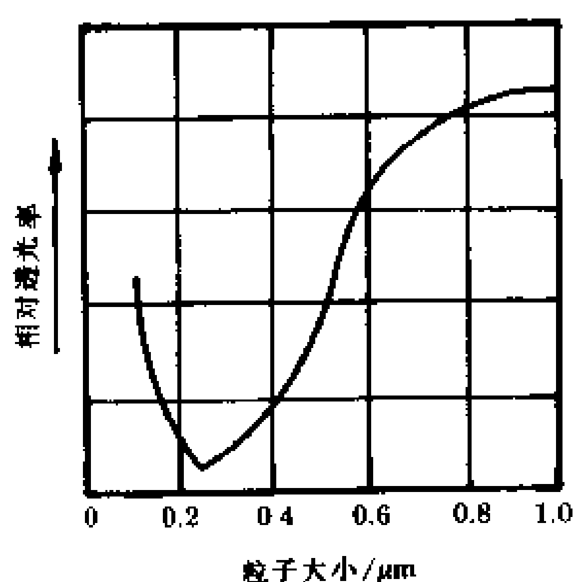


图 6－1－1　粉体粒径大小与相对透光率的校正曲线

从表6－1－3的数据可看出，在空气介质、水和凡士林中，TiO_2的遮盖力分别为ZnO的1.6、2.3和2.9倍。在润湿油性皮肤上，TiO_2的遮盖力约为ZnO的2.5倍。值得注意的是粉体的遮盖力由于吸收皮肤上的水分和皮

脂而下降(表6－1－4);在相同条件下,具有高折光指数的粉体遮盖力损失的比例较具有低折光指数的粉体少。这些结果表明,在美容化妆品中使用高折光指数的粉体会有较好的遮盖力。

表 6-1-2　主要粉体的折光指数

粉　体	折光指数
二氧化钛(金红石型)	2.71
二氧化钛(锐钛矿型)	2.52
氧化锌	2.03
硫化锌	2.37
铅白	1.94～2.09
磷酸钡	1.63～1.64
碳酸钙	1.51～1.65
粘土矿物(滑石、云母)	1.56
氧化铝	1.50～1.56
硅石	1.55
淀粉	1.53
聚乙烯	1.52
石膏粉	1.43
水	1.00

表 6-1-3　在不同介质中一些粉体的相对遮盖力

粉　体	折光指数	相对遮盖力*		
		在空气中($n=1.00$)	在水中($n=1.33$)	在凡士林中($n=1.475$)
二氧化钛	2.52	166	232	293
氧化锌	2.008	100	100	100
白垩(碳酸钙)	1.658	55	29	15
滑石粉	1.589	46	19	6

* 相对遮盖力：每种介质中，都设定氧化锌的遮盖力为100，作相对比较。氧化锌在三种介质中遮盖力之比约为：空气：水：凡士林＝100：37：21。

表 6-1-4　在干粉体润湿后遮盖力相对保持率

粉　体	用水润湿/%	用凡士林润湿/%
二氧化钛	51	37
氧化锌	37	21
白垩(碳酸钙)	20	5
滑石粉	15	3

当粉体的粒径大小与可见光的波长可比拟时，粉体的透光率随粒径变化如图6－1－1所示。在粉体粒径0.2～0.3μm范围内透光率最低，即遮盖力最强，超出这个范围遮盖力变小。

二氧化钛是最常用的白色颜料，遮盖力强、生理上是惰性，使用安全，不会引起皮肤刺激作用，有时，较难与其他粉料均匀混合，但与氧化锌复配后可克服这问题。粉体的亲

油或亲水表面处理可改善其分散性。近年来，市售超微粒TiO_2，其晶体直径20～50nm(纳米)，对200～400nm紫外光有强的散射作用，可用作紫外线吸收剂。超微粒TiO_2的分散液呈透明或半透明。

氧化锌也是美容化妆品常用的白色颜料，具有中等的收敛作用、抗菌作用和缓解作用；能舒缓轻微的皮肤刺激作用。含量质量分数为15%～25%可达到较满意的遮盖力。氧化锌还有防晒作用，0.2～0.3μm的氧化锌的防晒作用优于其他粉体(表6－1－5)。

表 6-1-5　　一些颜料粉体紫外线透射率

颜　料	各波长的透射率/%					
	435.8nm	404.7nm	365.5nm	334.2nm	313.1nm	302.3nm
氧化锌	46	40	0	0	0	0
TiO_2	35	32	18	6	0.5	0
陶土	63	61	59	57	55	54
白垩(碳酸钙)	87	86	84	82	80	79
滑石粉	90	90	90	89	88	87

与TiO_2相似，纳米级ZnO也是一种UVA/UVB防晒剂，已开始在防晒制品中应用。

文献曾报道过一些化妆品常用粉体不透明度(Opacity)的比较。在一块平滑黑色有附着性的表面，铺展成柔毛样法兰绒状的粉体，然后用肉眼和光电仪器测量及评价粉体的不透明度，粉体一般颗粒度为200目。一些常用化妆品粉体的不透明度有如下次序(由小至大排列)：滑石粉、大米淀粉、硬脂酸镁、白垩(轻质沉淀碳酸钙)、硬脂酸锌、高岭土、氧化锌、二氧化钛。不透明度越大的粉体遮盖力越好。

上述比较只是单一粉体的遮盖力，用这些粉体复配制成最终产品的遮盖性还会受到其它因素的影响，如可铺展性、附着性和吸收性等。产品遮盖力还需进行最终的评价。

(二) 吸收性(Absorbency)

粉体的吸收性是指对汗液和皮脂的吸收特性。通过吸收分泌油脂和汗液、减少面部某些部分皮肤油光光的光泽，使化妆品不易从皮肤上脱落，因为皮脂量和汗液分泌过多易引起粘着的粉体脱落，特别是在T带的额部和鼻子周围更容易发生。

具有较良好的吸收汗液和皮脂功能的粉体包括胶态高岭土、淀粉和改性淀粉，沉淀碳酸钙、碳酸镁、多孔性的二氧化硅微粒、多孔性纤维素微粉和其它粉碎的泡沫塑料微粉。此外，同样的粉体，研磨得更细时，可以提高其吸水和吸油量。表6－1－6列出一些粉体对水和油的吸收能力，吸油实验使用蓖麻油。

胶态高岭土是由天然高岭土经过胶溶过程精制而成的，其粒度细和均匀。胶态高岭土有很好的吸汗能力，遮盖力也较好、耐油性好，对皮肤的粘着性优于滑石粉，有较高的相对密度，与滑石粉复配使用，有助于减少皮肤油光光的光泽。高岭土的缺点是不够柔滑、略感粗糙。一般在面用粉类中质量分数不超过30%。

淀粉和改性淀粉的应用也较广泛，特别是在面用粉类应用更多，它们具有优良的吸收性，良好的遮盖力，赋予皮肤平滑感。一般淀粉的颗粒直径为3～8μm，当暴露于潮湿空气或皮肤汗液分泌过多，淀粉会结块，形成稠浆状物，会阻塞毛孔。此外，淀粉是微生物生长的营养物，容易长菌。为了克服上述缺点，现已有一些专供化妆品使用的改性淀粉，这

表 6-1-6　　一些粉体对水和油的吸收能力

物　质	吸　水　能　力		吸油能力	
	吸水量/ ml·g⁻¹物质	饱和时间 /min	吸油量/ ml·g⁻¹物质	饱和时间 /min
脲－醛泡沫粉(Oracid)	16.60	30	11.11	15
气相法二氧化硅(Aerosil)	8.70	45	6.00	15
碳酸镁	4.03	28	5.40	15
氧化镁	2.60	20	3.30	15
硅藻土	3.20	12	2.80	15
高岭土	1.5	5	2.70	15
滑石粉	1.4	10	2.50	15
米淀粉	0.75	15	2.10	15
硬脂酸锌	0.05	120	0.40	15
氧化锌	1.10	18	-	—
二氧化钛	2.30	30	—	—

类改性淀粉不会溶胀或产生凝块。例如，ANM淀粉(Neckar－Chemie, GmbH公司)是一种淀粉醚类，它由四羟甲基乙炔二脲与淀粉分子羟基反应制得。这种改性淀粉柔滑性、附着性和遮盖力好，有较高的水和油吸收能力。由于ANM淀粉含有醛基，所以，它具有一定的抗菌特性，并保持一般淀粉良好皮肤触感，使皮肤具有与桃子表皮相似的绒膜性(Blooming)，其遮盖力优于滑石粉。又如国民淀粉化学有限公司出品的辛基淀粉琥珀酸铝(Dry－Flo PC)和木薯淀粉(Tapioca pure)都是柔滑变性淀粉。这类纤维素微珠是粒径6～10 μm的多孔性海绵状的球型粉末，其吸收油的能力和速度高于其它粉体。这类合成高分子粉体性能详见第一篇第九章。

沉淀碳酸钙是面用粉类应用较广泛的粉体，它具有很好的附着性，相似于高岭土，可用于减少滑石粉的光泽，它的缺点是不够柔滑，会产生较干的肤感。在一般面用粉类中的质量分数一般不超过15%。近年来，市售化妆品专用的沉淀碳酸钙克服上述缺点，具有良好的附着性，耐油，有不同的密度等级、吸油和吸水能力强，不会产生干的肤感。

碳酸镁是粉体中吸收性较高的粉末，其吸收能力约为沉淀碳酸钙的3倍，会使皮肤产生干燥感觉。碳酸镁用于面用粉类时，产生柔绒毛般肤感，并有助于防止粉体结球(balling)。较常选用轻质碳酸镁作为化妆品粉体，其用量质量分数约为5%。

(三) 柔滑性(Slip)

柔滑性也称铺展性(Spreading)。柔滑性是在皮肤上铺展良好和有润滑性感觉。使产品具有柔滑性的粉体是滑石粉和云母等原料。近年来，为提高柔滑性开始使用粒径为5～15μm范围的球状粉体，其中包括二氧化硅和氧化铝球状粉体，纤维素微球、尼龙、聚乙烯、聚苯乙烯、聚四氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等球状高分子粉体。Grizzo等人[5]评述了美容化妆品用新的滑白粉代用品：绢云母和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微球体。绢云母和各种包覆处理的绢云母平均粒径10～20μm，吸油值61～64ml/100g粉，具有高度的润滑性，并具有特殊的光滑感和柔软感，其安全性已被美国、欧洲和日本认可。PMMA微球体粒径5～10μm，吸油值52～53ml/100g粉，皮肤感觉光滑、有光泽，相对密度为1.23，不易

沉降，无色透明，无味，没有颗粒凝集现象，无刺激性，无毒，可安全使用。

利用动摩擦因数作为柔滑性的物理化学评价。表6－1－7列出各种粉体的动态摩擦因数值，动态摩擦因数值小的粉体柔滑性好。

表 6-1-7　各种粉体的动态摩擦因数

粉　体	动态摩擦因数
滑石	0.27～0.33
云母	0.42～0.47
高岭土	0.54～0.59
二氧化钛	0.49
微粒子二氧化钛	0.80
氧化锌	0.60
球型二氧化硅	0.28～0.32
球型氧化铝	0.29
球型尼龙	0.33
球型聚苯乙烯	0.26～0.30
球型聚甲基丙烯酸甲酯	0.29

(四) 附着性(Adhesion)

附着性是指在皮肤上很好的附着特性，包括在皮肤上均匀地铺展和在皮肤上附着的持续性。提高美容化妆品粉体在皮肤上附着性的一般方法是使用滑石粉和一些金属皂类，如硬脂酸锌和硬脂酸镁。近年来，利用粉体的表面处理技术来提高粉体的附着性，粉体进行疏水处理，可防止和皮肤密着在一起的粉体与汗液溶合使化妆粉膜崩散。疏水处理时使用金属皂、有机硅、卵磷脂、氨基酸、全氟烷基化合物、花类蜡和表面活性剂等。文献报道奇数碳原子的金属皂，如十一烯酸锌或镁可增加粉体的附着力。添加质量分数为2％的凡士林、白矿油和十六酸也可改善产品的附着力。气相法生产的二氧化硅细粉可改善粉体的附着力，小量超细二氧化硅可防止粉体结块，增加粉类化妆品的绒毛般的肤感。

(五) 绒膜性(Bloom)

绒膜性是指在皮肤表面形成像天鹅绒肤感的有微细粒子的外层。这性质对于粉类化妆品来说是较重要的感观特性。微细沉淀碳酸钙、米淀粉和其它改性淀粉、丝素粉等可赋予产品绒膜性。粗丝素经过脱胶、部分水解、干燥和研磨粉碎可制得丝素粉。丝素粉适用于面部粉类，分散性和附着性好，并具有绒膜性。

上述讨论是着重于各别粉体的性质。在大多数情况下，需要复配使用，才可使产品达到最佳的性能，此外，介质(如膏体和乳液)对这些性质都有影响。

第二节　散　白　粉

散白粉的应用由来已久，从古代开始一直沿用至今的一种美容化妆品。现今，散白粉已较不流行，逐步被粉饼所代替。散白粉是不含有油分的，全部为粉体原料配制而成的粉状制品。散白粉主要作施用粉底乳液或粉底霜后涂布的，多数为美容后修饰和补妆用，调节皮肤色调，防止油腻皮肤过分光滑和过粘，显示出无光泽但透明的肤色、抑制汗和皮

脂，增强化妆品的持续性，产生柔软绒毛的肤感。此外，有些散白粉还具有一定的防晒作用。

散白粉按其遮盖力分类，可分为淡型(light)、中型(Medium)和深型(Heavy)。按照皮肤性质可分为油性皮肤用、中性皮肤用和干性皮肤用。散白粉主要成为体质粉体、着色颜料、白色颜料、防腐剂和香精，有时添加珠光颜料和金属皂。

配方6-1-1　　散白粉配方(质量分数/%)

组　分	淡型	中型	深型
滑石粉	80.0	73.0	50.0
硬脂酸锌	7.0	—	5.0
硬脂酸镁	—	3.0	—
二氧化钛	5.0	5.0	10.0
氧化锌	—	12.0	—
碳酸镁	3.0	7.0	—
碳酸钙	—	—	15.0
高岭土	5.0	—	20.0
着色颜料、防腐剂、香精	适		量

配方6-1-2　　散白粉配方[6] (质量分数/%)

组　分	干性皮肤用	中性皮肤用	油性皮肤用
硬脂酸锌	6.00	5.00	2.00
氧化锌	13.00	7.00	5.00
碳酸钙	—	4.00	5.00
碳酸镁	—	1.00	5.00
黑色氧化铁	0.30	0.30	0.30
红色氧化铁	4.00	4.00	4.00
黄色氧化铁	3.00	3.00	3.00
羊毛油	1.00	—	—
香精	0.80	0.80	0.80
对羟基苯甲酸甲酯	0.10	0.10	0.10
滑石粉	71.80	74.80	74.80

配方6-1-3　　散白粉配方[7] (质量分数/%)

组　分	1	2(珠光型)
滑石粉	80.50	加至100
碳酸镁	2.40	1.50
硬脂酸锌	3.60	5.00
壬基十二醇	2.00	—
高岭土	8.80	—
氧化铁颜料	2.50	适量
氯氧化铋－云母(Mibiron N－50)	—	25.00
香精	0.20	适量
防腐剂	适量	适量

配方6-1-4	散白面粉[8](质量分数/%)		
多孔性再生丝心蛋白粉	10.00	白矿油	1.00
滑石粉	75.50	凡士林	1.00
云母	10.00	防腐剂	0.20
二氧化钛　云母	2.00	香精	0.20
氧化铁	0.10		

配方6-1-5　　散白粉[3](质量分数/%)

	1	2	3	4	5	6
滑石粉	80.0	30.0	65.0	60.0	14.0	37.0
氧化锌	5.0	24.0	20.0	15.0	—	16.0
硬脂酸锌	5.0	6.0	5.0	5.0	10.0	5.0
沉淀碳酸钙		40.0	10.0	—	50.0	18.0
米淀粉	10.0	—	—	—	—	8.0
高岭土	—	—	—	20.0	20.0	16.0
二氧化钛	—	—	—	—	6.0	—
防腐剂、着色颜料、香精		适				量

配方6-1-6	闪光散白粉[3](质量分数/%)		
滑石粉	77.00	红色氧化铁	0.36
硬脂酸锌	5.00	黄色氧化铁	0.36
氧化锌	2.00	黑色氧化铁	0.03
高岭土	5.00	香精	0.25
云母	10.00	防腐剂	适量

第二节　粉　　饼

粉饼(Compact　powder)是由粉状白粉压制而成的化妆品，其形状随容器形状而变化。一般粉饼的包装精美，附有粉扑和小镜子等配件，随身携带方便，使用时粉末飞扬少。粉饼主要供补妆用，即修补化妆的不均匀部位及脱落部位。粉饼是第二次世界大战后发展的产品，现今，已逐渐取代散白粉，为广大的妇女所欢迎，成为职业妇女外出随身携带作补妆最常用的美容化妆品之一。

粉饼的基本功能与散白粉相同，其配方主要组成相近。由于剂型不同，在产品使用性能、配方组成和制造工艺上有差别。除要求粉饼具有良好遮盖力、吸收性、柔滑性、附着性和组成均匀等特性外，还要求粉饼具有适度的机械强度，使用时不会碎裂或崩溃，并且使用粉扑或海绵等附件从粉饼舔取粉体时，较容易附着在粉扑或海绵上，然后，可均匀地涂抹在脸上，不会结团、不感到油腻。通常粉饼中都添加较大量的胶态高岭土、氧化锌和金属硬脂酸盐，以改善其压制加工性能。如果粉体本身的粘结性不足，添加少量的粘合剂，在压制时可形成较牢固的粉饼。可以使用水溶性粘合剂、油溶性粘合剂和乳化体系的粘合剂。水溶性粘合剂在配方中的质量分数约为0.1%～3.0%，一般先配制成w=5%～10%

的溶液，然后与粉体混合。水溶性粘合剂可以是天然或合成的水溶性聚合物，一般常用低粘度的羧甲基纤维素，通常添加少量的保湿剂。油溶性粘合制包括硬脂酸单甘酯、十六醇、十八醇、脂肪酸异丙酯、羊毛脂及其衍生物、地蜡、白蜡和微晶蜡等。

近年来，由于粉体的表面处理工艺的进展，粉饼的生产工艺也有很大的改进。粉饼的生产工艺有两种：湿法和干法。湿法过程是先将着色颜料与粉类原料研磨混合均匀，然后过筛，再添加粘合剂溶液或乳液和香精，再充分混合后，通过60目筛，所得混合物颗粒在室温下或温热空气中干燥(温度不应超过香精挥发性的温度)，最后将产品压制成型，放入适当的包装容器内。

干法适于大规模生产，主要是需要使用较大的压力，现今，已有先进的自动压粉机，每小时可压制2000个粉饼。干法生产过程将在配方实例中详述。

配方6-1-7 粉饼(湿法)[9](质量分数/%)

粉体	滑石粉	50		香精	适量
	高岭土	15	粘合剂	低粘度羧甲基纤维素	1.0
	氧化锌	15		海藻酸钠	0.5
	硬脂酸锌	5		乙醇	2.5
	碳酸镁	5		水和防腐剂	96.0
	沉淀碳酸钙	10			

注：粘合剂用量对粉体质量分数约为5%

配方6-1-8 粉饼(湿法)[9](质量分数/%)

粉体	滑石粉	55	粘合剂	黄蓍胶	2
	高岭土	10		硬脂酸单甘酯	6
	氧化锌	10		白矿油	4
	沉淀碳酸钙	10		山梨(糖)醇(70%)	5
	米淀粉	10		水和防腐剂	83
	碳酸镁	5			

注：粘合剂用量范围对粉体质量分数为5%～10%

配方6-1-9 粉饼(干法)[3](质量分数/%)

组分A	滑石粉	61.25		羊毛脂	1.00
	月桂醇硫酸酯钠盐	0.75		甘油	7.50
	二氧化钛	7.50	组分C	六氯酚	0.25
	硬脂酸锌	11.25		烷基二甲基苄基氯化铵	0.20
	无机颜料	1.00		对羟基苯甲酸甲酯	0.09
组分B	白矿油	4.50		对羟基苯甲酸丙酯	0.09
	鲸蜡	3.00	组分D	香精	0.12
	十六醇	1.50			

配制方法：将组分A在螺条式混合器中混合约1h，然后，将预先充分混合好的组分C加人混合器中，混合约2h后，通过粉磨机研磨，并通过40～45目筛。整个操作过程，物料的温度不允许比室温高出10℃。冷却后，混合粉料再重新通过粉磨机。将筛过粉料置于螺条

式混合机内，边搅拌边喷入预先熔化好呈液态的组分B，搅拌0.5h，待冷却后喷入香精。通过造粒机造粒，再通过粉磨机，并通过25目筛。冷却后通过40目筛，在筛分过程中需确保不生热，不使温度升高，以免造成香精挥发损失。最后将制得的粉料填充在容器内，加压成型，一般加压300kPa即可使粉末压成粉饼。通常在加压成型前，将制得粉料在适当的湿度下存放几天，使粉体内部的气泡容易逃出，在压制时粉体不会太干。在干压成型的过程中，一般在开始时加较小的压力，将空气挤出，避免在粉饼内形成气孔。然后在压模离开粉饼表面以前，加压至1000kPa。然而，如果配方合适，粉料加工精良，可直接加压至4MPa，加压成型。

配方6-1-10　　粉饼[4]（质量分数/%）

组　分	1	2
滑石粉	58.60	73.40
高岭土	20.00	—
硬脂酸锌	10.00	10.00
季戊四醇四异硬脂酸酯	—	5.00
碳酸钙	—	4.00
碳酸镁	—	1.00
二氧化钛	4.00	4.00
黄色氧化铁	0.90	0.90
红色氧化铁	0.50	0.50
黑色氧化铁	0.20	0.20
对羟苯甲酸甲酯	0.20	0.20
香精	0.60	0.80
羊毛脂/白矿油/肉豆蔻酸异丙酯粘合剂	5.00	—

配方6-1-11　　两用粉饼[6]（质量分数/%）

组　分	1	2	3
聚甲基丙烯酸甲酯(Covabead PMMA)	15.00	15.00	8.00
绢云母(Sericite 300s)	35.00	—	—
绢云母、二甲基硅氧烷(Sericite Covasil 3.05)	20.00	20.00	—
二氧化钛、氧化铁、二甲基硅氧烷(Pigments Covasil 3.05)	15.00	15.00	20.00
白矿油、角鲨烷、司盘－80、吐温－80(Liant TW 406)	5.00	5.00	—
甘油	5.00	5.00	—
玉米淀粉	5.00	5.00	5.00
云母、全氟烷基磷酸酯(Sericite Covafluor)	—	35.00	5.00
二氧化钛、氧化铁、氟烃(Pigments Covafluor)	—	—	9.00
白矿油、角鲨烷、吐温－80、司盘－80、十六酸蓖麻醇酸酯(Liant TW 729)	—	—	9.00
环状二甲基硅氧烷	—	—	22.00
石油蒸馏物	—	—	22.00
防腐剂	—	—	适量

配方6-1-12　　粉饼[10](质量分数/%)

云母	45.50	氮化硼(六方)	3.00
尼龙球型粉(Orgasol 2002-D Extra)	25.00	中空聚合物微球(Expancel 551 DE20)	0.25
N-月桂酰赖氨酸	15.00		
硬脂酸锌	1.00	马来酸二辛酯	8.00
碳酸镁	2.00	防腐剂、香精	0.25

配方6-1-13　　粉饼[11](质量分数/%)

滑石粉	52.49	胆甾醇/山萮醇/辛基十二醇	2.95
尼龙粉(Nglon-12)	9.80	月桂酰谷氨酸酯(Eldew CL-301)	
卵磷脂处理绢云母	9.80	硬脂酸丁酯	0.59
卵磷脂处理云母	9.80	咪唑烷基脲(Germall Ⅱ)	0.29
月桂酰赖氨酸(Amihope LL)	4.90	对羟基苯甲酸甲酯	0.20
硬脂酸锌	2.94	对羟基苯甲酸丙酯	0.10
羊毛酸异丙酯	2.65	氧化铁	0.82
氢化羊毛脂	1.47	色淀(D&C red no.30 Lake)	0.02
异硬脂酸异丙酯	1.18		

第四节　水白粉和纸白粉

一、水　白　粉

水白粉(Liquid powder)是粉体原料悬浮分散于甘油水溶液或低酒精溶液而成的制品。水白粉有时用作粉底，或在需要浓妆的化妆舞会时使用。水白粉也包括含粉量更高的舞台化妆或结婚典礼时使用的练白粉(Kneaded powder),用于颈部和臂部化妆品。市售商品有时称为湿白粉(Wet white)。

水白粉中粉料含量质量分数约占15%～25%，甘油质量分数一般为5%～8%，也可高达30%。应用的粉料包括滑石粉、氧化锌、钛白粉、高岭土、碳酸钙、氯氧化铋、碱式硝酸铋等。常添加小量淀粉或水溶性聚合物使较重的组分易于悬浮，小量表面活性剂的存在也有助于粉体的分散。水粉静置时粉料沉淀，但应均匀地沉淀，不会发生浮游分离，沉淀不致急速，而且不附着在瓶壁上。沉淀后，若再振荡，粉料则均匀分散于溶液，而无结块的现象。一般制品略有清爽的清凉感。然而，氧化锌和二氧化钛含量过高，沉淀久置后常有结块。着色剂不可使用水溶性和醇溶性的染料，而需使用颜料和色淀，才不致使着色剂转移至溶液。为了令粉料着色均匀，粉末必先在球磨机上展色完全后再与甘油或适量表面活性剂混合，在研磨机中捏练成粉膏体，最后加水搅拌。包装时，必须搅动溶液，确保每瓶产品的均匀性。

配方6-1-14　　　　水白粉[3] (质量分数/%)

	1	2	3	4
滑石粉	10.0		—	
高岭土	8.0	10.0	—	2.0
沉淀碳酸钙	4.0	5.0	—	15.0
二氧化钛	—	5.0	—	—
氧化锌	—	—	10.0	3.0
淀粉	—		5.0	—
碱性硝酸铋	—		5.0	—
着色剂	适量	适量	—	适量
甘油	5.0	5.0	15.0	15.0
去离子水	73.0	65.0	—	65.0
玫瑰水	—		6.5	
酒精		10.0	—	—
防腐剂、香精	适		量	

配方6-1-15　　　　水白粉[3] (质量分数/%)

氧化锌	10.0	黄蓍胶溶液(5%)	25.0
二氧化钛	10.0	甘油	15.0
滑石粉	10.0	去离子水	30.0
着色剂	适量	防腐剂、香精	适量

配方6-1-16　　　　水白粉[3](质量分数/%)

角叉(菜)酸钠(中或高粘度)	2.0	滑石粉	10.0
正丙醇	2.0	碳酸镁	4.0
丙二醇	5.0	二氧化钛	1.0
去离子水	68.5	着色剂	7.0
硅酸铝镁(Veegum HV)	0.5	香精	适量

二、纸　白　粉

纸白粉(Paper　powder)是将白粉涂在纸面上而成的制品，当皮肤出现浮汗和皮脂时，进行补妆使用，随身携带，使用方便。

纸白粉所用粉体原料与水白粉完全一样。制备时将粉体原料分散于水溶性高分子溶液中，用涂布机将液浆均匀地涂布于纸上，干燥后，裁成一定大小和形状，放在精美盒内或装钉成册，便于携带和使用。

第五节　基础美容化妆品的类型

粉类美容化妆品是人类历史上沿用最久的基础美容化妆品，但是，第二次世界大战后，一些皮肤颜色的美容化妆品有较大的发展，市场上出现了以化妆打底为主要目的的

基础美容化妆品(Foundation make-up)。为了区别于传统白粉类的美容化妆品，根据功能差别和市场商品沿用的名称，这些打底用化妆品称为基础美容化妆品或粉底化妆品(Foundation)。

白粉类美容化妆品主要用于修饰和补妆和色调调节等。而基础美容化妆品用来修饰皮肤色调，使皮肤表面平滑，形成进一步美容化妆的基底，修正皮肤表面的质感，遮盖肝斑和雀斑等面部瑕疵。早期基础美容化妆主要着重美容的功能，但90年代以来，基础美容化妆品开始转向美容和皮肤护理并重的发展倾向，一些有名的化妆品公司事先发展有附加功能的基础美容化妆品，如润肤、防晒、油分控制和药效等功能[1,12]。另一方面，遮盖先天性外形瑕疵和色素缺陷的专用美容化妆品也受到极大的关注，这类产品也属基础美容化妆品，称为伪装用化妆品(Camouflage Cosmetics)或掩饰用化妆品(Concealers)[2]。

根据不同的剂型、功能差别和市售商品沿用名称及分类，基础美容化妆品可分成表6-1-8所示的各类。市售基础美容化妆品的分类和名称也较混乱，功能也有重叠，特别是市售商品名称更为五花八门，有时为了广告宣传的目的，名称和功能不完全相符。表6-1-8中的分类是以近年来化妆品文献和国外市场新产品为基础进行的，但一些化妆品专著中也有其他的分类方法。

表 6-1-8　　基础美容化妆品的类型分类

类　型	名称(英文名)
粉　饼	基础美容粉饼(Compact makeup,或Cake makeup,或Pressed powder foundation) 两用粉饼(Two-way cake)
粉底霜	粉底霜(Foundation cream) 含颜料粉底霜(Digmented foundation cream,或Makeup foundation,或Cream rouge)
乳液粉底	湿粉底(Liquid makeup,或Foundation lotion, Liquid foundation) 按乳液类型分为: O/W、W/O和无水型 按功能分为: 润湿湿粉底(Moisturizing Liquid makeup),防晒湿粉底(Liquid makeup with UV protection),运动员用防水湿粉(Water-resistant sport tint)
条状粉底	条状粉底(Stick makeup)
凝胶粉底	凝胶型粉底(Foundation makeup gel)
气雾剂型粉底	摩丝型粉底(Makeup foam)
掩饰性粉底	掩饰用粉底(Concealer,或Camouflage cosmetics)

第六节　基础美容粉和粉饼

基础美容粉和粉饼是在抹上雪花膏后，用海绵或粉扑适量蘸一些基础美容粉和粉饼，涂布于皮肤上。现今流行的是基础美容粉饼，它原先是来自舞台化妆用的油彩。由于它可以简单地进行美容化妆，稳定性好，容易在脸上获得较深的色调，外出使用补妆方便，所以，颇受各年龄层消费者的欢迎。

基础美容粉类的组成包括体质颜料、白色颜料、着色颜料或珠光颜料，粘合剂和香精。体质颜色主要为滑石粉、高岭土和沉淀碳酸钙，近年来，开始使用尼龙粉等有机体质粉体。

着色颜料主要为各类颜色的氧化铁类的无机颜料，有时为了获得更艳丽的色调，也配合使有一些色调鲜艳的有机颜料(如色淀)。云母等珠光颜料是为了产生适度的光泽。添加少量的保湿剂，如丙二醇、山梨醇、增加湿润性。较常采用液体石蜡、羊毛脂和合成酯钠作粘合剂。为了提高粉体的铺展性和疏水性，也使用硅油或硅油处理的粉体及其它疏水处理的粉体。

基础美容粉饼一般用干海绵或粉扑蘸取，涂在皮肤上。现今，两用基础美容粉饼(Two way Cake或Dual purpose pressed powder)，即用干海绵或沾湿后的海绵蘸取粉饼涂在皮肤上。这类基础美容粉饼已成为夏季用基础美容制品的主流。用湿海绵使用后有清快感，化妆保持性也很好。很多这类产品添加超微粒二氧化钛作为紫外线防护剂，具有防晒功能。

配方6-1-17　　典型基础美容粉饼[3](质量分数/%)

颜料粉体	滑石粉	60.0	粉饼配方	颜料粉体	81.4
	高岭土	20.0		山梨(糖)醇	4.1
	氧化锌	10.0		丙二醇	2.4
	二氧化钛	5.0		失水山梨醇溶半油酸酯	9.7
	轻质碳酸钙	5.0		白矿油或羊毛脂	2.4
	氧化铁颜料	适量		防腐剂、香精	适量

配方6-1-18　　基础美容粉饼[3](质量分数/%)

颜料粉体	滑石粉	89.75		磺化蓖麻油	1.2
	二氧化钛	9.00		三乙醇胺	3.0
	黄色氧化铁	0.75		白矿油	35.0
	红色氧化铁	0.40		丙二醇	10.0
	黑色氧化铁	0.10		去离子水	27.6
基质组成	硬脂酸	15.0	粉饼配方	基质	20.0
	乙酰化羊毛脂	3.0		颜料粉体	79.8
	脂肪醇	3.0		香精	0.2
	硬脂酸单甘酯(自乳化型)	2.2		防腐剂	适量

配方6-1-19　　基础美容粉[13](质量分数/%)

云母	23.42	尼龙粉	14.70
高岭土	0.84	白矿油	49.20
硬脂酸锌	0.84	香精	0.80
黄色氧化铁	0.12	中空氯乙烯-丙烯腈共聚物微球(Expancel 551 DE)	10.00
棕色氧化铁	0.08		

配方6-1-20　　有好的粘着性的美容粉饼[14](质量分数/%)

云母	40.00	肉豆蔻酸单甘油酯-单-[7-甲基-2-(3-甲基-己基)癸酸酯]	8.00
十六醇磷酸双酯处理绢云母	30.00	蜂蜡	2.00
二氧化钛	10.00	防腐剂	0.10
氧化铁	3.40	滑石粉	加至100.00

配方6-1-21　　处理颜料美容粉底[15](质量分数/%)

N-硬脂酰-l-天冬氨酸铝覆盖云母	48.00	N-硬脂酰-l-天冬氨酸铝覆盖黑色氧化铁	0.30
N-硬脂酰-l-天冬氨酸铝覆盖滑石粉	20.00	N-硬脂酰-l-天冬氨酸铝覆盖群青	0.20
N-硬脂酰-l-天冬氨酸铝覆盖钛/云母	2.00	白矿油	3.00
		角鲨烷	5.00
N-硬脂酰-l-天冬氨酸铝覆盖TiO_2	13.50	硅油	2.00
		失水山梨醇倍半油酸酯	2.00
N-硬脂酰-l-天冬氨酸铝覆盖红色氧化铁	1.00	防腐剂	0.20
		香精	0.30
N-硬脂酰-l-天冬氨酸铝覆盖黄色氧化铁	2.50		

配方6-1-22　　拒水性美容粉底[16](质量分数/%)

云母(0.7μm直径)	40.00	白矿油	8.00
十六醇磷酸双酯处理绢云母	30.00	蜂蜡	2.00
二氧化钛	10.00	防腐剂	0.10
红色氧化铁	0.80	香精	0.05
黄色氧化铁	2.50	滑石粉	加至100.00
黑色氧化铁	0.10		

配方6-1-23　　光致变色美容粉底[17](质量分数/%)

光致变色颜料[90%锐钛矿,10%氧化铁(FeO(OH)]	20.00	聚二甲基硅氧烷	5.00
		2-乙基己基棕榈酸酯	5.00
滑石粉	10.00	失水山梨酸倍半油酸酯	1.00
绢云母	50.00	防腐剂	0.90
尼龙粉	8.00	香精	0.10

配方6-1-24　　两用基础美容粉饼[11](质量分数/%)

组分A	滑石粉	48.80		云母、氧化铁(Transparent Black)	0.60
	硬脂酸镁	3.00	组分C	角鲨烷	5.00
	尼龙粉(Orgasol 2002 Exd N Cos)	8.00		甲基聚硅氧烷	1.00
	低光泽颜料粉	15.00		甲基苯基聚硅氧烷	3.00
	云母、二氧化钛	5.00		白矿油	1.50
组分B	云母、氧化铁(Transparent Yellow)	6.00		对羟基苯甲酸丁酯	0.10
	云母、氧化铁(Transparent Red)	3.00			

配方6-1-25　　两用基础美容粉饼[11](质量分数/%)

组分A	绢云母	35.00		十六烷基二甲基硅氧烷(Abil wax9814)	3.00
	滑石粉	24.00		十六醇辛酸酯(TegosoftCO)	2.50
	云母	10.00		十六醇硬脂酸酯(Tegosoft OS)	2.40
	氧化铁	适量		十六-十八醇辛酸酯(Tego soft liquid)	1.75
	硬脂酸锌	3.00		对羟基苯甲酸丙酯	0.05
	二氧化钛	8.00		对羟基苯甲酸丁酯	0.05
	尼龙粉(Nylon-12)	10.00		香精	适量
组分B	二甲基硅氧烷-聚醚(Abil B8852)	0.25			

配方6-1-26　　保持性好的基础美容粉饼[11](质量分数/%)

组分A	绢云母、氟烃基磷酸酯(Sericite PF-5)	57.00		黑色氧化铁、氟烃基磷酸酯(BBO/FT)	0.70
	二氧化钛、氟烃基磷酸酯(TiO_2 PF-5)	10.00	组分B	全氟烃基聚醚(Koflube 80)	9.00
	黄色氧化铁、氟烃基磷酸酯(BYO/FT)	1.80		乙烯/丙烯酸共聚物、氟烃复合物	20.00
	红色氧化铁、氟烃基磷酸酯(BRO/FT)	1.50			

配方6-1-27　　防晒美容粉底[11](质量分数/%)

棕榈酸辛酯	31.17	尼龙-12、茉莉提取物、棕色氧化铁	0.20
$C_{12\sim15}$烷基苯甲酸酯	15.54	尼龙-12、茉莉提取物、黄色氧化铁	0.50
牛油树脂提取物	8.30	尼龙-12、茉莉提取物、白色氧化铁	4.15
丙二醇	1.03	尼龙-12、茉莉提取物、红色氧化铁	0.10
巴西棕榈蜡	4.15	超微粒二氧化钛在$C_{20\sim22}$脂肪酸三甘油酯的分散液(40%)	4.15
羟基硬脂酸甘油酯、十六醇棕榈酸酯、微晶蜡、二羟基硬脂酸甘油酯(Cutina BW)	5.19	尼龙-12	15.26
三山嵛酸甘油酯(Syncrowax HRC)	1.55	月桂酰赖氨酸(Amihope LL)	2.07
$C_{18\sim36}$酸三甘油酯(Syncrowax HG-LC)	6.23	对羟基苯甲酸甲酯	0.41

第七节　粉　底　霜

粉底霜是一系列的美容化妆过程中首先用作打底的膏霜型制品，具有调整肤色，掩盖皮肤缺陷，使皮肤滑爽等功能。市售粉底霜包括传统的不含粉体的粉底霜(见第三篇第三章第三节)和含着色颜料的粉底霜。按基质体系的性质可分为油性粉底霜、乳化型粉底霜和凝胶型粉底霜。消费者可根据皮肤的状态、不同的季节和个人习惯选择使用。

一、油性粉底霜

油性粉底霜是由颜料粉体分散在油、油脂及蜡等混合油性基质中制成的。通过改变油、油脂和蜡的种类及其混合比例可制得不同硬度的产品。质地较软、注人浅型容器中成型的软膏状制品称为艳丽饼(Beauty cake)，市售的珍珠膏(油性)属这类产品。质地软硬、注人金属模成型，如唇膏一样放人可上下升降旋动的容器中的棒状制品称为条状粉底(Stick makeup)。

油性粉底霜在皮肤上的铺展性和附着性能好，形成的涂膜具有耐水性，化妆后不易溃散。由于这类制品遮盖力强，可用于遮盖深色的痣和伤疤。该类产品属油性制品，能预防皮肤干燥，适用于干性皮肤和秋冬干燥季节使用。隐蔽用粉底也是在这基础上发展起来的。

油性粉底霜类产品虽然油性较重，但不应在使用时产生粘糊的感觉，应较为爽滑，质地细腻，因此，在配方设计时应考虑到各种油分和蜡类的配合、颜料和基质粉料的亲油表面处理(或使用亲油处理后的粉体)，以及少量亲油性表面活性剂的应用等。

(一) 艳丽饼

配方6-1-28　　艳丽饼之一(质量分数/%)

凡士林	35.0	白蜡	8.0
白矿油	12.0	二氧化钛	20.0
肉豆蔻酸异丙酯	10.0	滑石粉	10.0
硬脂酸	2.0	着色剂、防腐剂、香料	适量
羊毛脂	3.0		

配方6-1-29　　艳丽饼之二(质量分数/%)

蜂蜡	3.0	橄榄油	10.0
白矿油	12.0	二氧化钛	45.0
凡士林	8.0	氧化锌	10.0
羊毛脂	2.0	滑石粉	5.0
杏仁油	5.0	着色剂、防腐剂、香精	适量

配方6-1-30　　无水油性粉底霜[4](质量分数/%)

		1	2
组分A	巴西棕榈蜡	10.0	10.0
	白矿油	33.0	28.0
	棕榈酸异丙酯	10.0	12.0
	火法二氧化硅	0.5	—
	乙酰化羊毛醇蜡	5.0	—
	羊毛醇蜡	3.0	3.0
	蒸馏羊毛酸异丙酯	5.0	—
	无水羊毛脂	—	5.0
	月桂基乳酸酯	—	5.0
	对羟基苯甲酸丙酯、香精	适量	适量
组分B	高岭土	15.0	16.0
	二氧化钛	6.0	7.7
	黄色氧化铁	2.0	2.0
	黑色氧化铁	1.0	1.5
	红色氧化铁	0.5	0.8
	棕色氧化铁	10.0	9.0

配方6-1-31　　　　无水油性美容粉底[17](质量分数/%)

基质	白矿油	55.00
	硬脂酸锌	5.00
	巴西棕榈蜡	15.00
	十六醇	5.00
	氢化棕榈油	5.00
	十六醇蓖麻醇酸酯	15.00
粉底	滑石粉	15.00
	二氧化钛	23.00
	红色氧化铁	0.60
	黄色氧化铁	1.00
	棕色氧化铁	0.40
	香精	0.60
	防腐剂	适量
	基质	加至100.00

(二) 条状粉底

条状粉底可制成像唇膏一样的活动筒装，它携带方便，适应现代生活方式，适于需要浓妆的消费者使用，可增加五官的立体感，尤其是演员和新娘化妆，更是不可缺少的化妆品。条状粉底实质上是颜料和基质粉体分散于蜡基的体系。

条状粉底按其使用时融化速度可分为：粉脂型、软脂型和速融型三种。粉脂型熔点略高于体温(约40～42℃)，擦在皮肤上完全无油腻感及粘稠感，仅呈粉膜状覆盖。软脂型熔点与体温相近(约35～38℃)，适用于干性皮肤，其遮盖力和附着力最强。速融型的熔点略低于体温(约34～36℃)，涂在皮肤上即融化，油而不粘腻，其铺展性好。

条状粉底主要组分为油脂、蜡类和粉料。油脂和蜡类包括：凡士林、肉豆蔻酸异丙酯、羊毛脂、可可脂、蜂蜡、巴西棕榈蜡、小烛树蜡和地蜡等。粉料有钛白粉、氧化锌、滑石粉和氧化铁颜料等。碳酸钙和高岭土遮盖力较低，而且在油脂中易呈凝胶，影响铺展性，不适用于条状粉底。市售的条状粉底分析统计结果表明，各组分的比率约为：粉料：液体油：软蜡：固体蜡＝1.8：1.2：1.0：10。根据比率不同，其软化点约为38～45℃。

条状粉底通常需添加小量的亲油性乳化剂，这有助于颜料粉体的分散，且卸装也较容易。常用的亲油性乳化剂有：硬脂酸单甘酯、司盘－60、失水山梨醇倍半油酸酯等。

配方6-1-32　　　　条状粉底(质量分数/%)

	1	2
二氧化钛	15.0	12.0
氧化锌	4.0	8.0
滑石粉	16.0	15.0
白矿油	20.0	18.0
肉豆蔻酸异丙酯	10.0	6.0
凡士林	—	20.0

续表

	1	2
羊毛脂	8.0	3.0
小烛树蜡	12.0	—
巴西棕榈蜡	—	7.0
白蜡	—	9.0
司盘－60	15.0	—
失水山梨酸倍半油酸酯	—	2.0
防腐剂、抗氧化剂(BHT)、着色剂、香精	适量	适量

配方6－1－33 **条状粉底**[3] (质量分数/%)

白矿油	47.65	黄色氧化铁	2.50
白蜡	3.50	红色氧化铁	1.50
蜂蜡	1.50	黑色氧化铁	0.30
巴西棕榈蜡	4.00	香精	0.05
高岭土	9.00	防腐剂、抗氧化剂	适量
二氧化钛	30.00		

二、乳化型粉底霜

乳化型粉底霜是粉体(颜料)均匀地分散或悬浮于油脂、蜡类、乳化剂和水的膏霜状乳化分散体系。按照乳化体系的性质可分为O/W和W/O型两类。

乳化型粉底霜制造技术要求较高。若乳化不良会出现凝胶、分离、析油等现象。尤其是粉料含量越高，其稳定性越差。稳定性与粉料含量、粉料的表面处理和颗粒度、乳化体系的性质有关。理想的乳化型粉底霜应具备以下特性: (a) 色调均匀，质地柔细而无粗糙的粒子或气泡。(b) 具有一定的遮盖力和附着力，但也应有较好的铺展性。(c) 柔软度不因气候变化而改变。(d) 有一定的货架寿命，久置不分离，不析出，不成凝胶，不干裂。(e) 容易卸妆，不刺激皮肤。

乳化型粉底霜所用的基质粉体和颜料包括: 二氧化钛、滑石粉、高岭土，氧化铁类颜料。氧化锌则因能与乳化体系中硬脂酸及其酯类反应生成疏水性硬脂酸锌，导致粉底霜的乳化体系的不稳定性。一些电解质盐类。如硫酸盐、氯化物、硝酸盐等也会影响粉底霜的稳定性。粉底霜用粉料一般要求10μm以下，其形状则以接近球型的多角形晶体较为理想。颗粒的周围容易吸附有空气，使粒子不能被乳化体系介质浸润和包围，这类带空气的表面膜往往是制造过程中空气介入或原有粉体吸附空气未被排出而引起的，这对粉底霜的稳定性有影响。膏体久置后空气放出，使体积收缩。选用处理粉体或将粉体进行预处理(用各种表面活性剂进行处理)有助于克服气泡的吸附问题，工艺上使用球磨机和三辊机对粉浆进行研磨也较有效。

乳化型粉底霜另一重要问题是保持粉体均匀地分散和悬浮在乳化体系中，并使膏体具有较好的触变性。为此，乳化型粉底霜常常添加少量的悬浮剂，如聚丙烯酸类聚合物(Carbopol系列)、硅酸镁钠(Laponit XLG,XLS)和硅酸铝镁(Veegum系列)等，这些悬

浮剂也起着增稠剂和分散剂的作用。

近年来，乳化型粉底霜和乳液有较大的发展。球型和微晶粉体、处理颜料大量的出现，有力地加速了整个发展过程。开始由美容为主转向美容与护肤并重的多功能化，特别是润肤、防晒和油分控制等方面的功能。

(一) O/W型粉底霜

O/W型粉底霜粘度较低，有鲜嫩感，不会感到油腻，在温度低、干燥的欧洲地区该产品很受欢迎，油性皮肤更为适用。由于它较易与汗液和皮脂溶合，化妆后的保持性不太强，易于卸妆。

配方6-1-34　　O/W型粉底霜之一[3](质量分数/%)

甘油硬脂酸单酯和双酯	2.0	山梨(糖)醇	2.5
PEG 400硬脂酸单酯	1.0	防腐剂	0.1
硬脂酸	11.5	二氧化钛	2.2
十六醇	0.5	滑石粉	8.0
棕榈酸异丙酯	2.0	颜料	1.0
丙二醇	12.0	去离子水	57.2

配方6-1-35　　O/W型珠光粉底霜[7](质量分数/%)

组分A	PEG-10羊毛醇醚乙酸酯(Solulan 98)	3.00
	羊毛酸异丙酯(Amerlate P)	5.50
	乙酰化羊毛醇(Acetulan)	5.30
	硬脂酸单甘酯(自乳化型)	3.50
	硬脂酸	2.70
组分B	丙二醇	5.00
	三乙醇胺	1.00
	去离子水	64.00
组分C	二氧化钛覆盖云母(Flamenco Satina)	10.00

配方6-1-36　　O/W型粉底霜之二(质量分数/%)

	1	2
二氧化钛	8.5	6.0
滑石粉	9.0	8.0
着色颜料	2.0	2.0
硬脂酸	3.3	3.5
十六醇	1.2	1.2
白矿油	1.5	3.6
肉豆蔻酸异丙酯	3.5	4.0
羊毛脂	3.0	3.5
硬脂酸单甘酯	0.6	0.8
吐温-60	1.4	1.2
丙二醇	8.0	10.0
三乙醇胺	2.0	0.2
去离子水	56.0	56.0
香精、防腐剂	适量	适量

配方6-1-37　　O/W型粉底霜之三(质量分数/%)

二氧化钛	9.0	吐温 60	4.0
滑石粉	6.0	司盘-60	5.0
着色颜料	2.0	丙二醇	12.0
硬脂酸	10.0	去离子水	50.0
肉豆蔻酸异丙酯	2.0	香精、防腐剂	适量

配方6-1-38　　O/W型润肤粉底霜[11](质量分数/%)

组分A	去离子水	60.80		滑石粉	3.33
	EDTA-Na₄	0.10	组分C	辛酸三甘油酯(Trivent OCG)	10.00
	丙二醇	4.00		硬脂酸单甘酯	2.00
	丙烯酸共聚物(Aculyn 33)	3.00		硬脂酸	3.00
组分B	二氧化钛	6.50		十六-十八醇、十六-十八醇醚(Promulgen D)	2.00
	高岭土	2.70			
	黄色氧化铁	0.45	组分D	三乙醇胺(99%)	0.50
	红色氧化铁	0.45		香精	1.00
	棕色氧化铁	0.17			

配方6-1-39　　软霜型粉底霜[17](质量分数/%)

组分A	PPG-20甲基葡糖醚二硬脂酸酯	4.00		三乙醇胺(98%)	1.50
	白矿油	10.00		PEG-8硬脂酸醚	0.50
	硬脂酸	4.00		纤维素胶	0.50
	十六醇乙酸酯、乙酰化羊毛醇(Acetulan)	3.50		硅酸铝镁(4%浆)	25.00
	硬脂酸单甘酯(自乳化型)	4.00	组分C	氧化铁、滑石粉、二氧化钛	10.00
组分B	去离子水	32.00		香精、防腐剂	适量
	甲基葡糖醚-10(Glucam E-10)	5.00			

配方6-1-40　　吸收皮肤油份粉底霜[2](质量分数/%)

组分A	去离子水	53.40	组分C	氧化铁	2.00
	聚乙二醇-8(PEG-8)	5.00		二氧化钛	6.00
	丙二醇	5.00		高岭土	7.00
组分B	油酸癸酯(Ceraphyl 140A)	2.20		丙烯酸共聚物(Polytrap Q5-6603)	1.50
	硬脂酸单甘酯(自乳化型)	0.90	组分D	环状二甲基硅氧烷(DC 344 Fluid)	15.00
	失水山梨醇硬脂酸酯	1.50	组分E	防腐剂	适量
	硬脂醇	0.50			

(二) W/O型粉底霜

W/O型粉底霜由于外相为油分，使用时常有发粘感觉的缺点。近年来，由于二甲基硅氧烷及其衍生物的广泛应用，以二甲基硅氧烷为外相的稳定性好的W/O乳化型粉底霜也开始流行。这类W/O粉底霜使用上比一般制品清爽，不感到油腻，化妆保持性也好，作为夏季用品很受欢迎。

配方6-1-41　　W/O型粉底霜[7](质量分数/%)

组分A	油酸甘油酯	2.00		二氧化钛	2.00
	聚甘油-3双异硬脂酸酯	4.00		滑石粉	0.90
	二辛基环己烷(Cetiol S)	10.00	组分B	甘油	3.00
	十六-十八醇	1.00		硫酸镁	0.70
	微晶蜡	7.00		去离子水	加至100.00
	白矿油	10.00	组分C	香精、防腐剂	适量
	着色颜料	适量			

配方6-1-42　　含二甲基硅氧烷W/O型粉底霜[18](质量分数/%)

油相	白矿油	5.0		高岭土	4.0
	十甲基环五硅氧烷	12.0		二氧化钛	9.32
	二甲基硅氧硅聚醚	4.0		红色氧化铁	0.36
水相	去离子水	51.9		黄色氧化铁	0.8
	分散剂	0.1		黑色氧化铁	0.16
	1,3-丁二醇	5.0	其他	悬浮、增稠剂	2.0
	防腐剂	适量		香精	适量
粉体	膨润土	5.36			

第八节　乳液粉底

乳液粉底是粉体(颜料)均匀地分散悬浮于乳液的制品。乳液粉底是由水白粉的发展而来的产品，市售乳液粉底常称为湿粉(Liquid　make-up)。早期的湿粉是将粉体(颜料)分散于水-醇或水-甘油溶液的制品，使用时需摇匀。后来，逐渐发展成为以乳液(O/W或W/O型)或凝胶为基质的粉底。乳液粉底现已发展成为较受消费者欢迎的基础美容化妆品，特别是高档美容化妆品市场上占有较大的份额。

乳液粉底粘度较低，触变性良好，很易在皮肤上分散铺展，有鲜嫩的使用感，可遮盖皮肤缺陷和赋予皮肤以天然肤色。现今，乳液粉底向多功能化方向发展，除美容和赋色的功能外，还添加各种润肤剂、防晒剂和其他功能添加剂，赋予产品润肤、防晒和油分控制等功能。

乳液粉底的颜色也有新的趋向[19,20]。过去，使用基础美容粉底最主要的是演员，在强烈的灯光下，产品明亮的形象，以白色为主，添加较重的红色色调。近年来，随着乳液粉底使用的普及，对乳液粉底的色调要求也发生了变化，出现追求天然的肤色，如浅淡晒黑(Neutral　tan)的肤色。由于不同民族肤色差异较大，利用美容化妆品使皮肤呈浅淡晒黑色调所用颜料的成分是不同的，并且不同肤色经过自然日晒后，产生浅淡晒黑色调也不相同，如白种人为浅米色，加勒比人为深棕色。因此，在配制符合这种潮流的乳液粉底时，应注意到制品色调的深浅程度和皮肤色调的匹配问题。不同地区和国家，由于民族肤色的差别，乳液粉底颜色的需求也不同。

一般利用白色、黄色、深棕色和黑色的氧化铁颜料可配制出各种不同深浅的"晒黑"的

色调。例如对于浅肤色白种人、亚洲人、地中海人和西班牙人，使用白色为主，添加黄色和棕色可达到浅淡晒黑的色调。对于较深肤色的白种人、亚洲人、大多数地中海人、西班牙人和浅肤色非洲人和加勒比人，使用黄色和琥珀/棕色为主。

皮肤色调也有"暖色"和"冷色"。"冷色"需要在浅淡晒黑色粉基中添加蓝色，"冷色"有两种：蓝和蓝－红。"暖色"需要在浅淡晒黑色粉基中添加黄色颜料，"暖色"有两种黄－棕和黄－红。Busch等人[19]发明了美容化妆品选择辨识卡(Make Selector Finger Card)，这种辨识卡是涂有不同色调的一系列活动扇叶型透明塑料卡，形状如手指型，只要把卡片放在面颊上，即可观察到粉的色料与肤色的匹配色调，这样可较快和较容易匹配出所希望的色调。应注意到，制品在玻璃容器和玻片上的色调(称为物料色调，Mass tone)与涂在脸上的色调有一定的差别。

配制优质的乳液粉底的主要问题把粉料(颜料)组分均匀地分散悬浮在乳液基质中，形成的乳液具有良好触变性，质地均匀、柔细且稳定。为了防止粉体的沉降，一般需要添加悬浮剂，如纤维素衍生物、角叉(菜)胶、聚丙烯酸树脂(如Carbopcl 934和941)、硅酸铝镁(Veegum系列)和硅酸镁钠(Laponit系列)。

乳液粉底所用粉料和颜料与上述粉体相近。乳液基质原料与一般乳液制品相同。乳液粉底的配制远比一般乳液困难，原料和工艺过程的变化对产品的外观和稳定性的影响较大。

理想的乳液粉底应具备的基本要求：(A) 有适度干燥速度，可均匀铺展于皮肤上。(B) 稳定性好，有较长的货架寿命，久置和运输过程不会沉淀。(C) 有合适的稠度和触变性，较易从容器倒出。(D) 有良好的肤感，不油腻，不发粘，有鲜嫩爽滑感。(E) 有较好的粘附性，不易因出汗或油脂分泌而剥落。(F) 色调与肤色匹配，达到较好的美容效果。

配方6－1－43　　O/W型乳液粉底(油性皮肤适用)[7](质量分数/%)

组分A	硬脂醇、硬脂醇醚－7、硬脂醇醚－10(Emulgator 2155)	9.00
	异十八烷基异壬酸酯(Tegosoft 189)	2.00
	肉豆蔻酸异丙酯	9.00
	白矿油	8.00
	硬脂基二甲基硅氧烷(Abil Wax 9800)	2.50
	二甲基硅氧烷(Abil 100)	0.50
组分B	去离子水	10.00
	甘油	2.00
	滑石粉	4.00
	二氧化钛	6.00
	氧化铁	3.40
	群青蓝	0.15
组分C	去离子水	43.45
	香精、防腐剂	适量

配方6-1-44　　O/W型乳液粉底[4](质量分数/%)

		1	2	3	4	5
油相	硬脂酸	2.0	2.0	2.7	2.0	2.5
	对羟基苯甲酸丙酯	0.1	0.2	0.2	—	—
	白矿油	10.0	—	4.5	—	15.0
	硬脂酸单甘酯(纯)	2.0	—	1.8	—	—
	丙二醇单硬脂酸酯	—	2.0	—	—	3.0
	液态胆甾醇乳化剂	—	12.0	4.5	—	—
	羊毛酸异丙酯	—	—	0.9	—	
	羊毛脂	1.0	—	—	—	—
	肉豆蔻酸异丙酯	—	—	—	13.0	—
	十六醇	—	—	—	1.0	—
	三乙醇胺	—	—	—	1.0	—
粉料相	胶态高岭土	—	3.0	—	—	5.4
	月桂醇硫酸酯钠盐	—	0.5	—		1.1
	膨润土(Bentonite 660)	—	—	—	—	1.5
	二氧化钛	7.0	9.0	—	6.0	11.5
	黄色氧化铁	—	0.5	—	0.75	—
	红色氧化铁	—	—	—	0.75	0.3
	棕色氧化铁	—	0.1	—	0.60	—
	滑石粉	7.0	—	—	5.0	—
	氧化铁、滑石粉	—	—	—	—	0.5
	氧化铁(Cosmetic russet)	—	0.4	—	—	0.7
	无机着色剂	1.0	—	—	—	—
	二氧化钛、滑石粉、颜料	—	—	10.0	—	—
水相	去离子水	65.50	63.37	69.80	68.95	57.1
	对羟基苯甲酸甲酯	0.15	0.18	0.20	—	0.1
	三乙醇胺	1.00	0.70	0.90	—	1.3
	丙二醇	3.00	4.50	4.50	—	—
	羧甲基纤维素钠	0.25	0.15	—	—	—
	硅铝酸镁(Veegum)		0.40	—	0.75	—
	可分散卵磷脂	—	1.00	—	—	—
	尿囊素	—	—	—	0.20	—
	香精	适量				

配方6-1-45 润肤乳液粉底[11](质量分数/%)

组分A	去离子水	48.83		球型二氧化硅(Spheron P-1500)	0.50
组分B	硅铝酸镁(Veegum R)	0.50	组分F	十六醇	1.00
组分C	羧甲基纤维素(CMC 7H3SF)	0.15		硬脂酸单甘酯	0.80
组分D	丙二醇	5.00		棕榈酸异丙酯	4.00
	卵磷脂	1.00		硬脂酸	0.80
	对羟基苯甲酸甲酯	0.20		辛酸/癸酸三甘油酯(Liponat GC)	6.00
组分E	二氧化钛	9.00		异二十烷(Permethyl 102A)	12.50
	云母、二氧化硅(Cashmir K-11)	2.00		异硬脂酸	2.40
	滑石粉	2.00	组分G	三乙醇胺	1.62
	红色氧化铁、氯氧化铋	0.45		对羟基苯甲酸丙酯	0.10
	黄色氧化铁、氯氧化铋	0.85		咪唑烷基脲(Germall 115)	0.20
	黑色氧化铁、氯氧化铋	0.10	组分H	香精	适量

配方6-1-46 非离子乳液粉底(质量分数/%)

组分A	硅铝酸镁(Veegum)	0.75	组分C	白矿油、羊毛醇	5.00
	汉生胶	0.15		肉豆蔻酸异丙酯	2.50
	去离子水	67.10		氢化聚异丁烯	2.00
	甘油	4.00		油醇	2.00
	柠檬酸	0.30		硬脂醇.硬脂醇醚-20或-18	2.00
组分B	滑石粉	5.00		(Cosm wax)	
	二氧化钛	5.00		吐温-85	0.50
	氧化铁	3.70		防腐剂	适量

配方6-1-47 乳液粉底(质量分数/%)

组分A	蒙脱土	1.20		二氧化钛	6.00
	汉生胶	0.20	组分C	轻质白矿油	10.00
	丙二醇	3.00		棕榈酸异丙酯	5.00
	三乙醇胺	1.00		白矿油、羊毛醇	5.00
	去离子水	58.40		油酸	6.00
组分B	氧化铁	1.20		防腐剂	适量
	滑石粉	3.00			

配方6-1-48　　多功能乳液粉底(美容,防晒,润肤)[21](质量分数/%)

丙二醇	8.00	硬脂酸	2.00
羧甲基纤维素	0.10	异硬脂酸	1.00
硅铝酸镁(Veegum)	0.40	二甲基硅氧烷	14.50
汉生胶	0.20	硬脂醇醚-2	0.75
三乙醇胺	1.50	对羟基苯甲酸丙酯	2.00
十六醇醚-10	1.00	聚乙二醇二辛酸/二癸酸酯	2.00
对羟基苯甲酸甲酯	0.25	甲氧基肉桂酸辛酯	2.00
EDTA三钠	0.05	环状二甲基硅氧烷、二甲基硅氧烷-聚醚	5.00
聚季铵(Quater nium-15)	0.10	香精	0.10
失水山梨醇倍半油酸酯	0.20	矿物盐	0.02
聚乙烯处理滑石粉	1.00	粘多糖	0.05
二氧化硅	0.10	腺苷三磷酸(ATP)	0.10
TiO_2、聚乙烯处理尼龙微球	2.00	透明质酸钠(1%溶液)	1.00
氧化铁、滑石粉	14.00	去离子水	加至100.00

配方6-1-49　　米色W/O型乳液粉底[11](质量分数/%)

组分A	聚甘油-3异硬脂酸酯、十六醇二甲基硅氧烷-聚醚、月桂酸己酯(Abil WE-09)	5.10		蜂蜡	0.80
	环状二甲基硅氧烷(Abil B 8839)	5.00	组分B	微细珠光颜料	1.00
	十六醇二甲基硅氧烷(Abil wax 9801)	1.10		氧化铁	0.64
	辛酸/癸酸三甘油酯	2.00		二氧化钛	5.00
	硬脂酸辛酯	1.50	组分C	去离子水	69.56
	白矿油	6.50		氯化钠	0.60
	氢化蓖麻油	1.20	组分D	香精、防腐剂	适量

配方6-1-50　　运动员用防水乳液粉底[11](质量分数/%)

组分A	硅铝酸镁(Veegum Ultra)	1.60		二氧化钛	6.96
	汉生胶	0.40	组分E	异十六醇	3.00
组分B	去离子水	70.40		甲氧基肉桂酸辛酯	3.00
组分C	丙二醇	5.00		白矿油、羊毛醇	2.00
组分D	氧化铁	0.67		油醇醚-3磷酸酯	2.20
	锰紫	0.10	组分F	聚乙烯吡咯烷酮(PVP)	0.40
	滑石粉	4.27		香精、防腐剂	适量

第九节　掩饰用粉底

掩饰用粉底是掩饰先天性外形缺陷和色素沉积缺陷为目的化妆品，也称为伪装用化妆品(Camouflage cosmetics)。这类化妆品包括硬油彩(Hard grease paints)、软油彩(Soft grease paints)、粉饼(Pancake)、湿粉(Liquid makeup)、衬底着色剂和胭脂等。

在国外，有一些化妆品公司专门制造这类产品[2]。这类产品的使用需要化妆品学家、美容师、外科医生和皮肤学家的良好配合才可达到最佳的效果。

(一) 面部缺陷和掩饰

面部的缺陷包括外形轮廓的缺陷(Contour defects)，色素沉积的缺陷，或两者并存的缺陷。

1. 外形轮廓缺陷[22]

外形轮廓缺陷是指面部受损害皮肤，康复后比周围正常皮肤凸出(或肥大)或下陷(或萎缩)，引起面部外形轮廓的缺陷。受损康复的组织与周围正常皮肤的组织结构不同，例如疤痕上可能没有毛囊和汗腺出口，皮肤平滑光亮。

外形轮廓缺陷可通过改变局部皮肤色调深浅加以掩饰，浅色调使表面突出，深色调使表面暗淡，这样可利用在疤痕凹处施用浅色粉底，在凸处施用较深色的粉底，减少两者之间光反射的差别，达到掩饰疤痕的作用。这种方法也可用于减少面型的缺陷，达到美容的目的。

2. 色素沉积缺陷

色素沉积缺陷一般都是由皮肤疾病引起的，一些色素沉积的反常是由肿瘤引起的，另一些是由于内分泌系统不正常和外来因素(如日照)引起的。色素沉积缺陷可通过涂抹乳白色化妆品或使用补色的粉底加以掩饰。表6－1－9列出一些常见色素沉积缺陷病因和补色粉底。

表 6-1-9　　面部色素沉积缺陷

面部颜色	病因	掩饰用粉底颜色
红色	牛皮癣，狼疮，酒糟鼻日晒引起弹性组织变	绿色掩饰用粉底
黄色	性，化疗后用，组织断离	紫色掩饰用粉底
过度棕色色素沉积	黄褐斑，着色斑，痣	白色掩饰用粉底
过低色素沉积和失色素	炎症后用，先天性白斑	棕色掩饰用粉底

(二) 掩饰用粉底配方设计

掩饰用粉底是一种浓妆用化妆品，接触的皮肤都是不同程度上不正常的皮肤。对其安全性和刺激作用方面应特别注意。这产品必须是不会引起粉刺、痤疮和致敏，因此，尽量减少可能会引起这类反应的原料的使用。掩饰用化妆品一般不含香精，不含羊毛脂及其衍生物。为了减少引起粉刺的可能性，避免使用，如橄榄油和可可脂等油脂类原料。尽量使用刺激性和致敏可能性低的防腐剂，如对羟基苯甲酸酯类。避免使用山梨酸(引起接触性荨麻疹)、凯松－CG(引起皮肤刺激)、甲醛和释放甲醛的防腐剂(有致敏作用)。一些可能引起皮肤有灼痛感的物质也应尽量少用或浓度不可过高，如丙二醇含量不能过高。

掩饰用粉底的基本配方与上述各类粉底相近。除上述应注意的问题外，色调的选择也是很重要的，这会直接影响到掩饰的效果。这类产品与上述各类粉底的界线不是十分清楚，它是由上述各类粉底发展而成的制品。

(三) 配方实例

配方6－1－17典型基础美容粉饼和配方6－1－33条状粉底可用作掩饰用粉底。

配方6-1-51　　掩饰用粉底霜[11](质量分数/%)

组分A	十六-十八醇醚-6、硬脂醇	1.00	组分B	去离子水	73.05
	十六-十八醇醚-25	1.00		甘油	3.00
	硬脂酸单甘酯	2.50		对羟基苯甲酸甲酯	0.20
	十六-十八醇辛酸酯(luvitol EHO)	7.00		二氧化钛、云母(Timiron Super Green)	5.00
	轻质白矿油	3.00	组分C	香精	0.25
	十六醇	1.50	组分D	咪唑烷基脲(Germall 115)	0.30
	二甲基硅氧烷(200 Fluid/100cs)	0.10		去离子水	2.00
	对羟基苯甲酸丙酯	0.10			

注：细绿色的颜料可掩饰白斑和其它红色退色。

第十节　其他类型粉底

一、凝胶粉底

近年来，凝胶粉底(Makeup gel)开始出现。这类制品的基体呈透明状，容易分散铺展于皮肤上，外观也诱人。凝胶粉底起源于面部古铜色(晒黑肤色)美容化妆品。这类水溶性凝胶制品，主要含有水溶性聚合物、水溶性染料、粉料和乳化剂等。这类水溶性凝胶粉底遮盖力低，但能起着调节肤色的作用，使用时有鲜嫩感。另一类是油性凝胶粉底，遮盖力和粘附性都较好。

配方6-1-52　　水溶性凝胶粉底(古铜色)[4](质量分数/%)

组分A	去离子水	60.050	组分C	丙二醇	10.000
	蓝色染料(FD&C Blu No.1)	0.012		对羟基苯甲酸甲酯	0.150
	红色染料(FD&C Red No.2)	0.054		TiO_2覆盖云母	3.000
	红色染料(FD&C Red No.4)	0.060		吐温-20	0.500
	黄色染料(FD&C Yellow No.5)	0.145		香精	0.150
组分B	丙烯酸聚合物(Carbopol 940)	0.800		三乙醇胺	1.000
	EDTA	0.050		去离子水	加至100.000
	去离子水	15.079			

配方6-1-53　　油性凝胶粉底[23](质量分数/%)

二氧化钛	14.00	N-乙酰葡糖胺硬脂酸酯	16.00
云母	3.00	十六醇辛酸酯	20.00
着色颜料	3.00	白矿油	44.00

配方6-1-54　　油性凝胶粉底[24](质量分数/%)

白矿油	40.00	二氧化钛	10.00
二甲基聚硅氧烷	10.00	绢云母	15.00
双硬脂基磷酸酯铝	1.50	氧化铁	5.00
环糊精棕榈酸酯	1.00	云母	7.00
巴西棕榈蜡	2.30	滑石粉	8.00
2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)	0.10	香精	0.10

二、气雾剂型粉底

气雾剂型粉底主要为摩丝型粉底(泡沫型)，携带方便，泡沫柔软，易于铺展于皮肤表面。摩丝型粉底主要由乳液基质、着色剂、粉料和抛射剂组成，充装在铝制的压力容器内。这类产品包装成本较其它类型粉底成本高。

配方6-1-55　　奶状泡沫型粉底[4](质量分数/%)

乳液基质	液体胆甾醇乳化剂	6.0	粉底基质	乳液基质	87.0
	乙酰化羊毛醇	4.0		月桂醇硫酸酯钠盐	1.4
	硬脂酸单甘酯	2.5		氧化铁颜料(TiO_2,80%,棕色氧化铁15%,黄色氧化铁5%)	1.0
	硬脂酸	5.0		滑石粉	9.0
	PEG乙酰化羊毛脂	2.0		二氧化钛	1.6
	丙二醇	5.0	充装物组成	粉底基质	89.0
	三乙醇胺	1.0		香精	1.0
	去离子水	74.5		抛射剂(LPG)	10.0

配方6-1-56　　摩丝型粉底[4](质量分数/%)

基体组成:				肉豆蔻酸肉豆蔻酯	0.70
组分A	氯氧化铋(70%蓖麻油溶液)	3.00	组分B	去离子水	61.60
	丙二醇	5.00		三乙醇胺	0.70
	防腐剂	0.25	组分C	颜料混合物	17.50
	硬脂酸单甘酯	1.50		膨润土(Bentonite 660)	2.75
	硬脂酸	2.00	充填物组成:	基体	92.0
	油酸癸酯	5.00		抛射剂(LPG)	8.0

第十一节　胭　　脂

胭脂(Rouge)是一种使面颊着色的最古代的美容化妆品。古代赫梯人利用辰砂，古希腊人利用植物根部使面颊着色，罗马人用海藻使苍白面颊呈玫瑰红色。早期人类主要使用天然颜料作为胭脂的着色剂，如红赫石、朱砂、胭脂红、红铅、红花素、檀香木和巴西苏木提取物等。直到20世纪20年代才立法规定允许在化妆品和药品使用的着色剂。现今，胭脂所用的着色剂主要是一些无机颜料和药品及化妆品允许使用的色淀。

胭脂是涂敷在面颊的制品，其目的是使面颊具有立体感，呈现红润血色良好的健康容貌。一般主要使用红色系颜料。近年来，使用颜色的幅度有所扩大，也使用褐色、蓝色、古铜色和米色等，有时成套装出售，由使用者混配使用，满足各种需要。

胭脂有各种剂型(表6-1-10)，一般使用固态制品。胭脂的基质与同样剂型的白粉类和基础美容化妆品大致相同。除了演员用专用胭脂外，一般并不希望颜色太浓，其遮盖力也比基础美容化妆品弱。着色颜料为无机颜料和色淀，其含量因不同剂型而异。

胭脂是涂敷于粉底之上，因而，必须较易与基础美容化妆品溶合在一起，色调容易调

匀，且颜色不会因出汗和皮脂分泌而变化，还具有适度的覆盖力，略带光泽，有粘附性，卸妆较容易不会使皮肤染色。

表 6-1-10　　各种剂型胭脂组成和优缺点

剂型	基质体系	一般组成	优点	缺点
液态	分散液	着色剂颜料悬浮在含有抗沉降剂的水溶液中	价格便宜	久置后悬浮体可能发生沉降
	乳液	着色剂颜料悬浮在乳液中	容易混合制备，可控制光泽	乳液可能破乳
膏状	无水体系	着色剂颜料分散于无水膏体	稳定，混合均匀，有光泽	油腻，外观和表面会变化
	乳化体系	着色剂颜料分散于乳化膏体，分O/W和W/O型	容易混合制备，可控制光泽 稳定，使用方便	在容器中会变干
	棒状	着色剂颜料分散于蜡基体系，相似于唇膏		制造工艺较麻烦
固体	饼状	干的压粉	耐久性好	会破碎，颜色更深
凝胶	无水凝胶	油基凝胶为基质	天然透明	可能溢出油分，变混浊，表面活性剂浓度高，会刺激皮肤
	水凝胶	水基凝胶为基质	稳定，易铺展	可能变稀或变干
气雾剂	摩丝型	着色剂颜料分散于乳液和抛射剂中	天然透明	价格较贵，难于控制用量

配方6-1-57　　含水溶性抗沉降剂液态胭脂[9]（质量分数/%）

丙二醇	25	月桂醇硫酸酯钠盐	0.8
羧甲基纤维素	1	着色颜料	20
硅铝酸镁(Veegum HV)	3	防腐剂	0.2
去离子水	50	香精	适量

配方6-1-58　　乳液胭脂[9]（质量分数/%）

硬脂酸	15	吐温-60	1.5
聚乙二醇单硬脂酸酯	2.5	丙二醇	10.0
肉豆蔻酸异丙酯	2.0	去离子水	67.0
着色颜料	2.0	防腐剂、香精	适量

配方6-1-59　　无水膏状胭脂[3]（质量分数/%）

十六醇	27.0	巴西棕榈蜡	6.0
轻质矿物油	23.5	二氧化钛	20.0
滑石粉	10.0	红色着色剂(D&C Red No.9 Lake)	3.0
地蜡	10.0	香精	0.5

配方6-1-60　　膏状胭脂[9](质量分数/%)

蜂蜡	13.4	硼砂	0.6
白矿油	18.0	去离子水	31.0
液体羊毛脂	9.0	着色颜料	10.0
PEG-75羊毛脂	9.0	防腐剂、香精	适量
凡士林(43~48℃)	9.0		

配方6-1-61　　蜡基棒状胭脂[3](质量分数/%)

巴西棕榈蜡	10.0	二氧化钛	1.90
白蜡	2.50	氧化铁	1.00
地蜡	5.00	氯氧化铋	7.00
凡士林	4.00	香精	0.10
白矿油	68.50		

配方6-1-62　　饼状胭脂[3](质量分数/%)

滑石粉	48.00	碳酸镁	5.00
高岭土	16.00	米淀粉	10.00
硬脂酸锌	6.00	二氧化钛	4.00
氧化锌	5.00	着色颜料	6.00

配方6-1-63　　饼状胭脂[25](质量分数/%)

滑石粉	24.14	酱紫色氧化铁	5.45
辛基淀粉琥珀酸铝	3.64	高岭土	7.27
苯氧基乙醇	0.73	群青	0.22
对羟基苯甲酸甲酯	0.15	二氧化钛、云母、胭脂红(Cloisonne' Red)	13.81
对羟基苯甲酸丙酯	0.07	二氧化钛覆盖云母(Superpearl 100)	7.27
云母	0.73	棕榈酸辛酯	0.91
氯氧化铋、二氧化钛、云母	3.64	柠檬酸三异十六醇酯	0.73
氧化锌	1.50	聚甘油-3-双异硬脂酸酯	2.18
黑色氧化铁	0.15	去离子水	
钙色淀(Red No.5 Calcium Lake)	0.11		27.30

配方6-1-64　　固态无水凝胶胭脂[9](质量分数/%)

白矿油	4	硬脂酸钠	7
油醇	49	着色颜料	4
PEG-400单油酸酯	30	香料	适量
丙二醇	6		

配方6-1-65　　水基凝胶胭脂[9](质量分数/%)

组分A	PEG-75羊毛脂	4.6		防腐剂	适量
	甘油	9.2	组分B	三乙醇胺	1.6
	丙烯酸聚合物(Carbopol,2%溶液)	18.3	组分C	着色颜料	适量
	去离子水	66.3	组分D	香精	适量

配方6-1-66　　摩丝型胭脂[9](质量分数/%)

基体:	精制膨润土	1.3	硬脂酸	6.0
	去离子水	74.0	PEG－400单油酸酯	6.2
	甘油	2.0	着色剂颜料	5.0
	三乙醇胺(90%)	5.5	香精、防腐剂	适量

参考文献

〔1〕Sanders, C., The Futare is Closer than You Think—Makeup that is Good for Skin, Cosmetics & Toiletries, Vol.107,No.4,35～38(1992)

〔2〕Draelos, Z.D., Camouflage Cosmetics and Techniques, Cosmetics & Toiletries, Vol.109, No.4, 75～84(1994)

〔3〕Wilkinson, J.B. eds, Face Powder and Make－up, in Harry's Cosmeticology, 7th, Chemical Publishing Company, Inc., New York, 1982, pp.284～313

〔4〕Schlossman, M.L. et al, Fluid Foundation and Blush Make－up, in The Chemistry and Manufacture of Cosmetics, Vol.4. 2nd Ed. deNavarre, M.G., Continental Press, 1975,pp.741～765

〔5〕Grizzo, S. et al, New Talc Substitutes for Decorative Cosmetics, Cosmetics & Toiletries, Vol.107,No.4,39～43(1992)

〔6〕Knowlton, J, et al, Handbook of Cosmetic science and Technology, 1st Edition, Elsevier Adranced Technology. Oxford, 1993,pp.121～164

〔7〕Cunningham, J. Color cosmetics, in Chemistry and Technology of the Cosmetics and Toiletries Industry, Williams, D.F. et al eds, Blackie Academic & Professional, London, 1992 pp.142～170

〔8〕JP 04 74,109(1992)

〔9〕Wetterhahn, J., Loose and Compact Face Powder, in The Chemistry and Manufacture of Cosmetics, Vol.4, de Navarra, M.G. eds, Continental Press,1975,pp. 921～956;pp.965～981

〔10〕EP 447,287

〔11〕Color Cosmetics Formulary, Cosmetics & Toiletries, Vol.9, No.4, 93～106(1994)

〔12〕Calvo, L., Formulating Color Cosmetics Worldwide, Cosmetics & Toiletries, Vol.110, No.2, 33～38(1995)

〔13〕US 5,035,885

〔14〕JP 02,270,813(1990)

〔15〕JP 03,24,008(1991)

〔16〕JP 02,240,010(1990)

〔17〕Makeup Formulary, Cosmetics & Toiletries,Vol.104, No.7,67～103(1989)

〔18〕JP 61,293,904(1986)

〔19〕Busch, F.et al, Color in Liquid Makeup—How to Get It Right in the 21st Century, Cosmetics & Toiletries, Vol.109,No.4, 53～58(1994)

〔20〕Epstein,H., Color－Matching: Theory and Practice, Cosmetics & Toiletries, Vol. 110,No.3, 83～89(1995)

〔21〕US 4,988,503

〔22〕 Eaton, A. et al, Cosmetic Make-up and Manicure—The Art and the Science, Longman Scientific & Technical, London(1988),pp.102-115

〔23〕 JP 03, 153, 613(1991)

〔24〕 JP 02, 229, 106(1990)

〔25〕 US 4,994,264

第二章 眼部用美容化妆品

眼部用美容化妆品历史悠久，已有几千年的历史。古代，妇女曾使用硫化锑为基质的黑色眼圈膏。除此之外，古埃及妇女用孔雀石，中国和日本妇女用金鸡纳皮作眼部美容，腓尼基妇女用阿拉伯胶、麝香、乌木及粉状黑色昆虫制成黑色浆状物装饰眼眉。眼部美容化妆品的普及是近半个世纪的事情，由于生活方式和审美观的变化，眼部美容化妆品已被相当广的年龄层的妇女所接受。1991年，在美国和欧洲，眼部美容化妆品销售额为25亿美元，其中眼影类占39%，睫毛类35%，眼线类12%，眼眉类6%，其它类型为8%。

眼部美容化妆品的作用是涂敷在眼睛周围(眼皮、睫毛、眼皮下边缘和眼眉等)，产生阴影和各种色调，显示出立体感，使眼睛显得更突出，具有生气和活力，更加传神，有如画龙点睛的作用。眼部美容化妆品的分类见本篇表6－1。

第一节 眼部美容化妆品的安全性

眼部美容化妆品施用部位离眼睛的粘膜较近，对其安全性应特别注意。眼线离眼睛粘膜最近，睫毛制品和眼影制品，通过汗液也会与眼粘膜接触。眼部美容化妆品的安全性主要包括颜料的选用和微生物污染的问题。

一、眼部美容化妆品用颜料

眼部美容化妆品使用颜料的色调较多。眼线、睫毛制品和眉墨一般为黑色、灰和茶色。眼影制品的色调更多，除上述色调，还有桃红色、紫色、蓝色、绿色和珠光色。色调变化带有潮流趋向。

眼部美容化妆品用的颜料一般采用各种颜色(黑、红和黄)的氧化铁、群青、炭黑等无机颜料和滑石粉、高岭土等体质颜料。一些稳定性高的天然色素也可应用。在眼部美容化妆品允许使用的颜料方面，各国法规有差别。日本厚生省规定允许Ⅰ、Ⅱ组色素应用于眼部美容化妆品，美国不允许眼睛周边化妆品使用有机合成色素，欧共体对眼睛周围使用化妆品的色素也有规定。我国也规定了化妆品组分中暂用的着色剂(GB7916—87)，其Ⅰ和Ⅱ类着色剂可应用于眼部美容化妆品。各国法规也随时间而变化，变化的主要原因是在于进一步保障安全性。

二、眼部用美容化妆品的微生物污染

虽然，眼部用美容化妆品不是直接施于眼睛，只用于眼睛周围，但还是很可能接触到眼睛或落入眼内，如有微生物污染存在，会导致眼睛产生炎症。根据化妆品微生物污染的统计研究资料(见第一篇第七章表1－7－1)，眼用化妆品污染率较高。特别是对含有天然或合成聚合物成膜剂、增稠剂等水基或乳液眼线液、睫毛液等和带有反复使用的辅助工

具(笔或刷子)使用后插回容器中,容易造成二次污染。这类制品使用后污染率较高,菌类容易繁殖,应十分注意。

在生产眼部用美容化妆品时,从原料的选择,制造的工艺过程、包装容器的设计等方面都应进行严格的卫生管理和监督。在原料选择方面,粉体的消毒杀菌是很重要的,一般使用辐射灭菌较为简便。一些杀菌力强的防腐剂允许在眼部化妆品中使用,如硫柳汞、苯基汞盐。容器方面可使用一次性棉球或辅助工具揉取制品,或使用计量泵式阀门等,以减少二次污染。

第二节 眼 影 制 品[1~3]

眼影制品(Eye shadow)是涂在眼睑(即眼皮)和眼角上,产生阴影和色调反差,显示出立体美感,达到强化眼神,使眼睛显得更美丽动人。

眼影制品色调是眼部用化妆品中最多彩的,有蓝、青、绿、棕、茶、褐和紫色等,其它供调色用有黑、白、红和黄色等。较常用的深色调为蓝、棕、褐色。浅色调为青、绿、茶、紫色。眼影制品的色调是随流行色调而变化,带有潮流趋向,并应配合个人的肤色、服装、不同的季节和交际场合需要。

根据美国和欧洲眼影制品销售统计资料(1990年),单色眼影粉饼占48%,多色眼影粉饼占31%,眼影膏占18%,其它眼影制品占3%。

一、眼 影 粉 饼

眼影粉饼(Eye Shadow cake或Pressed powder shadow)是最流行的眼影制品。眼影粉饼多数是将各种色调的粉末在小浅盘上压制成型后,将4色调、6色调、8色调,甚至12色调并装于一小化妆盒内,携带和应用很方便。

眼影粉饼的配方组成与基础美容粉饼和饼状胭脂相近,但着色颜料含量较高。

配方6-2-1 眼影粉饼[1](质量分数/%)

	消光眼影粉饼	高闪光眼影粉饼
滑石粉	82.5	41.7
硬脂酸锌	6.0	7.0
群青蓝	5.4	—
黑色氧化铁	0.1	—
氢氧化铬绿	2.0	—
黄色氧化铁	—	2.0
二氧化钛覆盖云母	—	40.0
基质	4.0	9.3

基质组成: 羊毛脂 2.00
白矿油 86.00
蜂蜡 12.00

二、眼 影 膏

眼影膏是颜料粉体均匀分散于油脂和蜡基的混合物，或乳化体系的制品。一般将混合物经过捏炼，再铸型于浅盘上进行包装。可用手指或特制海绵刷等工具涂擦。眼影膏不如眼影粉饼流行，但其化妆的持久性较好。眼影膏多数为无水型，适用于干性皮肤。乳化型眼影膏(O/W或O/W)适用于油性皮肤，但化妆的持久性比无水型差。

配方6-2-6　　油性眼影膏(质量分数/%)

凡士林	72.0	PEG-6壬基酚醚	6.0
白矿油	2.0	着色剂	8.0
羊毛脂	3.0	滑石粉	5.0
巴西棕榈蜡	4.0	香料、防腐剂	适量

配方6-2-7　　无水型眼影膏[1](质量分数/%)

	1	2
凡士林	75.0	59.0
可可脂	8.0	—
羊毛脂	7.0	4.0
十六醇	3.0	—
白蜡	7.0	—
硬脂酸单甘酯	—	17.0
蜂蜡	—	8.0
巴西棕榈蜡	—	4.0
着色颜料	适量	8.0
防腐剂、香精	适量	适量

配方6-2-8　　蜡基不透水眼影膏[4](质量分数/%)

组分A	十六醇乳酸酯(Ceraphyl 28)	2.0
	辛基十二醇硬脂酰硬脂酸酯(Ceraphyl 847)	2.0
	白蜂蜡	7.8
	PVP/二十碳烯共聚物(Ganex V-220)	6.5
	三羟基硬脂酸三甘油酯(Thixcin R)	3.5
	石油馏分(Shell sol 71)	33.0
组分B	石油馏分、聚季铵-18水辉石、碳酸丙烯酯(Bentone gel SS-71)	14.7
	硬脂酸锌	2.0
	硬脂酸镁	1.0
	亲油性二氧化钛	6.0
	滑石粉	14.5
	云母、氯氧化铋、亚铁氰化铁铵(Chroma-Lite blue)	6.0
组分C	防腐剂(Germaben Ⅱ)	1.0

配方6-2-9　　乳化型眼影膏[1](质量分数/%)

硬脂酸	1.5	去离子水	38.25
硬脂酸单甘酯	1.5	群青	4.5
羊毛脂	4.0	黑色氧化铁	1.2
肉豆蔻酸异丙酯	5.0	氢氧化铬绿	0.8
硅铝酸镁(Veegum,5%水溶液)	30.0	二氧化钛覆盖云母	8.5
三乙醇胺	0.75	丙二醇	4.0

配方6-2-10　　乳化型眼影膏[1](质量分数/%)

硬脂酸单甘酯	2.0	珠光粉	15.0
硬脂酸	1.0	无机颜料	2.0
羊毛脂	4.0	咪唑烷基脲(Germall 115)	0.2
肉豆蔻酸异丙酯	4.0	对羟基苯甲酸甲酯	0.1
三乙醇胺	0.3	对羟基苯甲酸丙酯	0.1
丙二醇	1.0	去离子水	加至100.0
硅铝酸镁(Veegum HV)	1.0		

三、眼 影 条

眼影条成分与唇膏相似，主要是由颜料粉体和油脂及蜡基组成的分散体系。

配方6-2-11　　眼影条[3](质量分数/%)

凡士林(43～48℃)	10	白矿油	20
乙酰化羊毛脂	5	颜料	5
地蜡(75～78℃)	15	珠光剂在白矿油悬浮液(70%)	40
巴西棕榈蜡	5		

配方6-2-12　　眼影条[3](质量分数/%)

白矿油	20	白蜡(68℃)	4
凡士林(43～48℃)	45	无机颜料	8
巴西棕榈蜡	3	二氧化钛	10
地蜡(78℃)	10		

配方6-2-13　　眼影条[1](质量分数/%)

蓖麻油	43	巴西棕榈蜡	4
白矿油	6	二氧化钛	8
氢化棉子油	5	赭色氧化铁	4
白地蜡(76℃)	26	黄土色氧化铁	4

四、眼 影 笔

配方6-2-14　　眼影笔芯配方[6](质量分数/%)

日本蜡	14.1	滑石粉	14.1
硬脂酸	7.0	绢云母	9.7
炭黑	17.6	羟乙基纤维素/水(6：42)	34.0
二氧化钛	3.5	防腐剂	适量

第三节 睫毛制品

睫毛制品(Mascara)主要的作用是使睫毛着色，使之具有变长和变粗的感觉，以增强眼睛的魅力。睫毛制品包括睫毛饼、睫毛膏和睫毛液等。睫毛饼现已不流行，常用的睫毛制品是带小毛刷和小细棒内藏式自动容器，内部装有膏状或液状的制品。

在欧美等国家，睫毛膏或睫毛液主要分成两类：防水型和耐水型。防水型主要是蜡基和颜料分散于挥发性碳氢溶剂的体系。耐水型主要是以硬脂酸或油酸三乙醇胺、皂基为基质的体系，这类配方耐水性好，涂在睫毛上感觉柔软，易于卸妆，对眼睛刺激性小。1991年，在欧洲和美国，睫毛制品销售额为10亿美元，耐水性睫毛油膏和乳液约占75%。

各民族睫毛长短、粗细、疏密程度、向上生长或向下生长等条件各有不同。欧美人多数为细长的睫毛，紧密向上生长，油性类型睫毛制品很畅销。日本人的睫毛短粗，稀少向下生长，不很整齐，比较喜欢薄膜型和含有成膜剂类型的睫毛制品。有时，为了使睫毛看上去很长，配方中添加质量分数为3%～4%的天然或合成纤维的制品。然而，作为睫毛制品必须具备如下性质：

① 无毒性和无刺激性。

② 刷染时附着均匀，不会结块和粘连，也不会渗开、流失和沾污。干燥后不会被汗液、泪水和雨水等冲散。

③ 无微生物污染。

④ 有适当的干燥速度，使用时不会干得太快，但应有时效性。

⑤ 有适度的光泽和挺硬度，干后不感到脆硬，有一定耐久性。

⑥ 卸妆容易。

⑦ 稳定性好，有较长的货架寿命，不会沉淀分离和酸败。

一、睫毛饼

配方6-2-15 睫毛饼[1](质量分数/%)

硬脂酸	18.8	巴西棕榈蜡	34.7
三乙醇胺	8.3	黑色颜料	17.4
蜂蜡	20.8		

配方6-2-16 含二甲基硅氧烷睫毛饼[1](质量分数/%)

硬脂酸三乙醇胺	50.0	二甲基硅氧烷(Silicon fluid L-43)	5.0
巴西棕榈蜡	24.0		
白蜡(MP.45℃)	12.5	炭黑	3.8
无水羊毛脂	4.5	对羟基苯甲酸丙酯	0.2

二、睫毛膏和乳液

睫毛膏和乳液色调是黑色、棕色或青色，可根据美容的需要选择。这类产品常配在

小刷或其它辅助工具，便于使用，且包装精美，很受消费者欢迎。

配方6－2－17 睫毛膏(质量分数/%)

羟乙基纤维素(HEC)	1.2	炭黑	8.0
聚乙烯吡咯烷酮(PVP)	0.2	去离子水	77.0
乙醇	12.0	防腐剂、香精	适量
油醇	1.6		

配方6－2－18 防水睫毛膏(无水溶剂型)[4]

颜料	5.0～10.0	防腐剂	0.25
蜂蜡	26.00	硬脂酸铝	2.50
地蜡	4.00	碳氢化合物溶剂	加至100.00
羊毛脂	0.50		

配方6－2－19 防水睫毛膏之一[4](质量分数/%)

组分A	石油馏分(38～48℃)	加至100.00
	蜂蜡	18.00
	PEG－6山梨醇蜂蜡	6.00
	地蜡	4.00
	巴西棕榈蜡	6.00
	对羟基苯甲酸丙酯	0.10
	油酸甘油酯、丙二醇	1.50
组分B	氧化铁	15.00
	石油馏分、聚季铵－18水辉石、碳酸丙烯酯(Benton gel SS－71)	12.50
组分C	去离子水	15.00
	对羟基苯甲酸甲酯	0.30
	硼酸钠	0.60
	氯烯氮金刚烷(Dowicil 200)	0.10

配方6－2－20 防水睫毛膏之二[1](质量分数/%)

异构烷烃	54.7	白矿油	0.5
地蜡	18.0	高岭土	12.8
巴西棕榈蜡	2.5	黑色氧化铁	5.8
硬脂酸铝	2.0	黄色氧化铁	1.2
肉豆蔻酸异丙酯	2.5	防腐剂	适量

配方6－2－21 耐水睫毛膏[4](质量分数/%)

组分A	去离子水	43.00	组分C	异硬脂酸	2.00
	羟乙基纤维素	1.00		硬脂酸	2.00
	对羟基苯甲酸甲酯	0.30		蜂蜡	9.00
	三乙醇胺	1.00		巴西棕榈蜡	6.00
	氢氧化铵(28%)	0.50		硬脂酸单甘酯	1.00
	防腐剂	2.00		对羟基苯甲酸丙酯	0.10
组分B	氧化铁	10.00	组分D	氯烯氮金刚烷(Dwicil 200)	0.10
	群青蓝	2.00	组分E	丙烯酸/丙烯酸酯共聚物(30% NH_4OH溶液)	20.00

配方6-2-22　　含染色纤维睫毛液[7](质量分数/%)

聚丙烯酸	0.50	三乙醇胺	0.50
聚乙烯醇	5.00	去离子水	89.00
丙二醇	3.00	炭黑染色的尼龙纤维	2.00

第四节　眼线制品

眼线制品(Eye　liner)是涂于眼皮下边缘，沿上下睫毛根部，由眼角向眼尾描划的美容化妆品。眼线制品也是突出和强化眼睛的魅力，赋予感情化的一种用品。市售眼线制品有固态(眼线饼和眼线笔)和液态(眼线液)两种。

眼线液是较流行的眼线制品，一般装在20ml左右的小瓶内，并以纤细绒毛状的笔附于瓶盖(相似于指甲油)。取出瓶盖，毛笔即沾上眼线液，沿睫毛生长之边缘，可描划一道细细的线。眼线液除黑色外，也有灰色、棕色、紫色，甚至蓝色和天青色，但仍以黑色为主流。眼线液有油剂和水剂之分。水剂包括薄膜型和非薄膜型。

蜡笔型眼线笔也很流行，其包装与唇膏相似，可旋出或收回，但直径较细小。由于眼睛较口唇敏感，故眼线笔的质地要求较软。

由于眼线制品使用时离眼睛粘膜较近，故对其质量有一定要求，一般较理想的眼线制品应具备如下的性质:

① 无毒性和绝对无刺激作用，用后无异物感。

② 具有快干燥速度。

③ 干后成膜柔软，有光泽，色调宜人。

④ 化妆持久性好，长期也不会干枯、渗色和开裂，遇汗水、泪水、雨水等不致很快溶失。

⑤ 质地稳定，有较长的货架寿命(固态产品不会因气温变化而熔化，液态产品不会沉淀)。

⑥ 无微生物污染。

配方6-2-23　　眼线饼[3](质量分数/%)

硬脂酸锌	5.0	羊毛脂或白矿油	2.0
沉淀碳酸钙	5.0	失水山梨醇倍半油酸酯和单油酸酯(50/50)	7.0
无机颜料	15.0	滑石粉	加至100.00
对羟基苯甲酸丙酯	0.2		
咪唑烷基脲	0.2		

配方6-2-24　　眼线笔之一(质量分数/%)

组分A	微晶蜡	15.00		氢化蓖麻油	5.00
	PEG-3蜂蜡	10.00	组分B	TiO_2	25.00
	辛酸三甘油酯	10.00		红色颜料(D&C Red #7)	12.50
	乙二醇二硬脂酸酯	5.00		纯海军蓝(Navy Blue)	12.50
	山嵛酸三甘油酯	5.00			

配方6-2-25 眼线笔之二[4](质量分数/%)

氢化植物油三甘油酯(Myverol 18-50)	14.35	滑石粉	1.17
硬脂酸	13.86	硬脂酸三甘油酯(Neobee 62)	1.05
日本蜡	13.50	硬脂醇庚酸酯(Crodamol W)	0.82
氢化植物油(Paramout XX)	7.95	合成蜡(Veba wax)	0.82
氢化蓖麻油(Cutina HR)	7.44	黑色氧化铁	16.94
月桂酸三甘油酯(Softisan 100)	4.51	油溶性TiO_2	7.77
十六醇棕榈酸酯(Cutina CP)	4.27	亚铁氰化铁铵	0.89
白矿油	1.59	云母	1.05
辛酸/癸酸三甘油酯(Miglyol 812)	1.29	防腐剂	0.73

配方6-2-26 皮膜型眼线液(质量分数/%)

聚乙烯醇	6.0	丙二醇	5.0
肉豆蔻酸异丙酯	1.0	炭黑	7.0
吐温-60	0.4	去离子水	80.0
羊毛脂	0.6	防腐剂	适量

配方6-2-27 乳液型眼线液(非皮膜型)(质量分数/%)

硬脂酸	2.4	三乙醇胺	1.5
硬脂酸单甘酯	0.6	聚乙烯吡咯烷酮(PVP)	2.0
肉豆蔻酸异丙酯	1.0	炭黑	7.0
羊毛脂	2.0	去离子水	77.0
吐温-60	0.5	防腐剂	适量
丙二醇	6.0		

配方6-2-28 眼线液[4](质量分数/%)

组分A 硅铝酸镁(Veegum)	2.50	去离子水	10.00
去离子水	75.50	组分C 氧化铁	10.00
组分B 聚乙烯吡咯烷酮(PVP K-30)	2.00	组分D 防腐剂	适量

配方6-2-29 含包封颜料的眼线液[8](质量分数/%)

蜂蜡	3.00	N-月桂酰-l-谷氨酸α,γ-二丁基酰胺包封黑色氧化铁	13.00
十六醇	0.40		
硬脂酸	1.00	对羟基苯甲酸甲酯	0.10
失水山梨醇倍半油酸酯	0.50	聚甲基丙烯酸	2.20
吐温-60	0.90	三乙醇胺	1.10
1,3-丁二醇	7.00	去离子水	加至100.00

第五节 眉 墨

眉墨是供眉毛整形用的制品，其目的是在用剃刀、镊子等将眉毛整形后，再用眉墨画出喜欢的形状，使眉毛浓厚、明亮。

最常用的眉墨制品是纸捲笔芯、木质铅笔式或自动铅笔式的眉笔，也有粉饼式眉墨和液状眉墨。眉笔的笔芯是由颜料分散于低融点的油脂和蜡基中，经捏炼而成的，然后制芯成笔。眉笔的颜色有棕色、黑色和灰色等，根据肤色不同，可选用不同的深浅色调。

眉笔必须具有的性能是对皮肤柔软，附着均匀，保持性好，化妆不易被散乱，稳定性好，不发汗、不出粉，不易折断和崩裂，安全性好，不刺激皮肤。

配方6-2-30 眉笔笔芯配方(质量分数/%)

硬化油	53.0	蓖麻油	9.0
可可脂	8.0	珠光粉	7.0
蜂蜡	5.0	颜料	6.0
羊毛脂	12.0		

配方6-2-31 热稳定眉笔笔芯(质量分数/%)

组分A	氢化椰子油三甘油酯(Seftisan 100)	16.00
	辛酸/癸酸/硬脂酸三甘油酯(Softison 378)	8.00
	辛酸/癸酸三甘油酯(Miglyol 812)	8.00
	辛酸/癸酸/异硬脂酸/己二酸三甘油酯(Softisan 649)	3.00
	氢化棕榈油(softisan 154)	2.00
	蜂蜡	3.00
组分B	滑石粉	20.00
	二氧化钛	18.00
	氧化锌	17.00
	黑色氧化铁	5.00
组分C	香精	适量

参 考 文 献

〔1〕 Wilkinson, J.B. eds, Coloured Make-up Preparations, in Harry's Cosmeticology, 7th, Chemical Publishing Company, Inc., New York, 1982,pp. 347～354

〔2〕 Cunningham, J., Color Cosmetics, in Chemistry and Technology of Cosmetics and Toiletries Industry, Williams, D.F. et al eds, Blackie Academic & Professional, London, 1992,pp. 160～163

〔3〕 Rutkin,P.,Eye Make-up, in The Chemistry and Manufacture of Cosmetics, Vol.4, de Navarra, M.G. eds, Continent Press, 1975,pp. 709～739

〔4〕 Knowlton, J. et al, Handbook of Cosmetic Science and Technology, Elsevier Advanced Technology, oxford,1993, pp. 121～164

〔5〕 JP 01,287,010(1989)

〔6〕 JP 03,190,813(1991)

〔7〕 JP 03,153,613(1991)

〔8〕 JP 01,172,312(1989)

第三章　唇用美容化妆品

在古埃及、希腊和罗马时代，人们常使用一些带色的矿物和植物色素涂抹在面颊和唇上，以达到美容的目的。根据历史记载[1]，1895年法国已有名为“Pomad en baton”含牛油脂和蜂蜡的红色唇膏。然而，由油脂和蜡类构成的圆条形，带有旋进式包装的唇膏是在第一次世界大战时才开始使用的。在这以前，唇膏为液状或膏状，装在盒子内，胭脂红是唇膏的主要色素。约在20年代初，才开始使用合成色素酸性曙红(Eosin)，一直使用至今，成为唇膏主要的色素之一。

随着美容化妆品的发展，唇膏的色调、配方和功能都有较大的变化。唇膏的色调与女性的发型、衣服变化密切相关，变得更具有潮流色彩。特别是近年来各种珠光粉和处理颜料的使用，使唇膏的色调更加多样化，质感更舒适。与其它美容化妆品的发展趋向相似，它继续保持美容为主，兼顾保湿、防晒的功能。透明唇膏的流行，一些男士也开始使用。兼有其它功能的唇膏也不断出现。根据统计资料，在美国和欧洲1990年，唇用美容化妆品销售额约为15亿美元，其中口红占73%，唇用光亮剂占14%，唇线笔13%。

唇膏类美容化妆品的主要功能是赋予嘴唇以色调，强调或改变两唇的轮廓，显示出更有生气和活力。这类化妆品是直接应用于嘴唇，嘴唇是面部皮肤的延伸，在口腔内与粘膜相连。其角质层比一般皮肤薄，且又无毛囊、皮脂腺汗腺等附属器官，但有唾液腺。两唇角质层不仅薄，而且连颗粒层也薄，所以，颗粒层中的颗粒及黑色素皆已不存在，以致真皮乳头的毛细血管呈现出透析红色，两唇显出红润。根据唇部皮肤的特点和唇膏类美容化妆品的功能，唇膏类制品应具备如下必要的特性[2,3]：

① 绝对无毒性和无刺激性。唇膏最易随着口液或食物进入体内，若有毒性，会危害健康。因此，唇膏所用原料应是可食用的(食品级的原料)。嘴唇与口腔粘膜相靠近，它对刺激相当敏感，如接触香料中的醛和酮类成分可能会引起水泡或发炎，故着色剂(染料、色淀和颜料)的重金属含量比一般化妆品着色剂要低。各国都有一些标准规定。

② 具有自然、清新愉快的味道和气味。一般它使用的是食品香料，令人产生可食的舒适感或清爽感，同时长期使用，也不致有厌恶感。

③ 外观诱人，颜色鲜艳和均匀，表面平滑，无气孔和结粒。涂抹时平滑流畅，不发生溶合，不与水分发生乳化而脱落，有较好的附着力，能保持相当的时间，但又不致于很难卸妆除去。

④ 品质稳定，不会因油脂和蜡类原料氧化产生异味或“发汗”等，也不会在制品表面产生粉膜(blooming)而失去光泽。在保管和使用时不会折断、变形和软化，能维持其圆柱状，也不会成片、结块和破碎，有较长的货架寿命。

⑤ 无微生物污染。

第一节 唇膏用着色剂

唇膏的色调直接影响到消费者接受的程度，也是唇膏在销售市场中获得成功与否的决定性因素之一。唇膏的色调是具有潮流趋向性，它不断地发生变化，最常使用的色调为红色，也有橙黄和紫蓝之间的色调。色调的深浅和乳白程度也受潮流的影响。透明高光亮度唇膏(Lip gloss或Lip gleams)已开始流行，市场上也出现了着色金属细粉制成的金或银色光泽的唇膏。

使唇着色有两种方法：第一种是利用制成溶液(水溶或油溶)的染料，渗透入唇的外表面，使唇部着色；第二种是利用颜料形成着色层，遮盖粗糙表面，使唇表面平滑光亮，这种方法主要利用不溶性的染料、色淀和颜料，形成或多或少的遮光膜。

一般的唇膏都是两种方法同时结合使用，其典型的组成(以质量分数计)：着色染料(溴代酸染料)0.5%～3%，油溶性颜料2%，不溶性颜料8%～10%，二氧化钛1%～4%。

一、着色染料

最广泛使用的着色染料是不溶性曙红和荧光素及其卤代衍生物，这类化合物通称为溴代酸(Bromoacids)，常为酸性曙红，即四溴荧光素。

曙红通用名为溶剂红43(D&C Red No.21,C.I 45380：2)，它是不溶于水橙色化合物，在pH值4以上变为深红色盐。当以酸式用于嘴唇上时由于唇组织的中和作用，产生持久的紫红色染色。

其他卤代荧光素也可使用，获得不同着色和不同耐久性，如四氯四溴荧光素(D&C Red No.27)产生亮带蓝红色，二溴荧光素(D&C Orange No.5)黄红色常与常用的着色剂四溴荧光素(D&C Red No.21)和4′,5′－二碘荧光素(D&C Orange No.10)复配使用。

有文献报道，荧光素及其衍生物引起皮肤过敏和光致敏，导致唇炎和过敏，但总体发生率较低，其原因是由于荧光素本身或是其中杂质还不清楚。因此，近年来世界各国对允许使用的化妆品着色剂的法规有一些改变，禁止使用某些着色剂。1986年，基于安全的理由，从允许使用于化妆品的着色剂清单中，删除了颜料红53(D&C Red No.8)，颜料红53：1(D&C Red No.9)，盐基紫(D&C Red 19)，颜料橙5(D&C Orange No.17)和D&C Red 37(我国GB7916—87未列出)。它们大多数是唇膏使用的较重要的着色剂。特别是颜料红53：1具有纯暖黄色调，迄今为止，较难找到代用品。唇膏用着色剂各国使用情况见表6－3－1。各国的法规情况不同，即使在欧共体内国家也有差别，因此，在确定产品销售去向时，应认真考虑有关法规问题。

使用四溴荧光素类染料时，要使之在唇膏中均匀分散，可能会遇到一些困难。为了获得均匀的分散体系，一般添加溴代酸染料的胺盐和作为溶剂的油脂。所应用的胺为非芳香的伯、仲和叔胺。与氮原子连结的基团大多数含有6个碳原子，有些含有羟基，另一些可能含有杂环。一些专利文献使用三乙醇胺、二乙醇胺、2－氨基－3－甲基－丙二醇－1,3、单异丙醇胺、三羟甲基乙胺基甲烷、二乙二醇胺和吗啉等。

一些非四溴荧光素类的着色染料也可用于唇膏，一些水溶性FD&C和D&C染料转变

表 6-3-1 唇膏用着色剂使用情况

染料索引号(CI)	FDA名称	中文名称	我国法规情况①	欧共体法规情况②	美国FDA法规情况	日本法规情况③
12085	D&C Red 36	颜料红4	Ⅲ类，用量<3%④	Ⅲ，用量<3%	暂时允许使用，<3%	红色228，Ⅱ组
15585	D&C Red 8(Na)	颜料红53	Ⅲ类，用量<6%	Ⅲ，用量<6%	1986年已禁用	—
15630	D&C Red 10(Na)	—	—	Ⅲ，允许使用	因含β－萘胺，已于1977年禁用	—
15630(Ca)	D&C Red 10(Ca)	—	—	Ⅲ，允许使用		—
15630(Ba)	D&C Red 11(Ba)	—	—	Ⅲ，允许使用		—
15630(Sr)	D&C Red 12(Sr)	—	—	Ⅲ，允许使用		—
15850	D&C Red 7	颜料红57：1	Ⅲ类	Ⅲ，允许使用	暂时允许使用	红色202，Ⅱ组
16185	D&C Red 2	—	—	Ⅲ，允许使用	1976年禁用	红色225，Ⅱ组
45170	D&C Red 19	盐基紫10	Ⅲ类，不得用于唇部	Ⅲ，允许使用	1986年已禁用	—
15580	D&C Red 34	颜料红63：1	Ⅲ类，不得用于唇部	Ⅲ，允许使用	永久使用，外用，咽下	红色220，Ⅱ组
45370	D&C Orange 5	溶剂红72	Ⅲ类，用量<6%	Ⅲ，允许使用	暂时允许使用，<6%	橙色201，Ⅱ组
45380	D&C Red 21	溶剂红43	Ⅲ类	Ⅲ，允许使用	暂时允许使用，外用，咽下	红色223，Ⅱ组
45410	D&C Red 27	溶剂红48	Ⅲ类	Ⅲ，允许使用	暂时允许使用，外用，咽下	红色218，Ⅱ组
45425	D&C Orange 10	溶剂红73	Ⅳ类，不得用于唇部	Ⅲ，允许使用	暂时允许使用，只外用	橙色206，Ⅱ组
45430	FD&C Red 3	食品红14	Ⅲ类	Ⅲ，允许使用	暂时允许使用，外用，咽下	—
77491	Iron Oxide	氧化铁红	Ⅰ类，一般化妆品用	Ⅲ，允许使用	暂时允许使用，外用，咽下，眼部使用	允许使用
12075	D&C Orange 17	颜料橙5	Ⅳ，不得用于唇部	Ⅲ，允许使用	1986年已禁用	—
15510	D&C Orange 4	酸性橙7	Ⅳ，不得用于唇部	Ⅲ，允许使用	永久使用，外用	橙色205，Ⅱ组
15985	FD&C Yellow 6	食品黄3	Ⅲ类	Ⅲ，允许使用	暂时允许使用，外用，咽下	黄色5号，Ⅰ组
19140	FD&C Yellow 5	食品黄4	Ⅲ类	Ⅲ，允许使用	暂时允许使用，外用，咽下	黄色4号，Ⅰ组
77891	Titanium Dioxide	二氧化钛	Ⅰ类	Ⅲ，允许使用	永久使用，外用，咽下，眼部使用	允许使用
26100	D&C Red 17	溶剂红23	Ⅳ类，不得用于唇部	Ⅳ，暂时允许使用	永久使用，外用	红色225，Ⅱ组
77163	Bismuth oxychloride	氯氧化铋	Ⅰ类	Ⅳ，暂时允许使用	永久使用，外用，咽下，眼部使用	允许使用
15585(Ba)	D&C Red 9(Ba)	颜料红53	Ⅲ类，用量<6%	Ⅳ，暂时允许使用	1986年已禁用	—
15800	D&C Red 31	颜料64：1	Ⅳ类，不得用于唇部	Ⅳ，暂时允许使用	永久使用	红色219，Ⅱ组

注：① 根据GB7916—87，化妆品组分中暂用着色剂分为四类：Ⅰ：一般化妆品均可使用；Ⅱ：不得用于口腔及唇部化妆品；Ⅲ 不得用于眼部化妆品；Ⅳ：不得用于眼部、口腔及唇部化妆品

② 欧共体法规附件Ⅲ：为允许使用；Ⅳ：暂时允许使用

③ 日本厚生省规定：法定色素Ⅰ组：所有药品、准药品和化妆品中可使用(11种)；Ⅱ组：外用药品、外用准药品和化妆品中可以使用(47)种；Ⅲ组：除粘膜外使用的外用药品、准药品和化妆品中可以使用(25种)；Ⅰ、Ⅱ组为唇部可以使用

④ 表中的用量均指质量分数

为不溶形式或色淀后也可用作唇膏着色染料。

二、颜　　料

无机颜料、有机颜料和金属色淀也可用作唇膏的着色剂，可获得不同颜色和深浅的色调。

二氧化钛是唇膏常用的颜料，要在唇膏上产生紫色色调和乳白膜时，使用二氧化钛最为有效。然而，使用二氧化钛时，应注意选择不同种类和等级的二氧化钛，经表面处理亲油性二氧化钛最适用。混料方法也应注意，方法不当，会产生渗油、无光和粗糙等问题。

一些D&C着色剂的色淀可用作唇膏的着色剂。大多数欧共体国家禁用锶和锆的色淀。铝色淀混浊度低，适用于透明产品。使用色淀时，应注意色淀的金属部分与脂肪酸反应生成皂基的问题。常用作唇膏着色剂的色淀有: D&C Red No.7, No.31和No.34的钙色淀和FD&C　Yellow　No.5和No.6的铝色淀。色淀和颜料的用量范围一般质量分数为8%～10%，也有更宽范围的质量分数为5%～15%。

闪光唇膏使用二氧化钛覆盖云母和氯氧化铋，其用量取决于所要求的闪光效应大小，最高质量分数可达20%。

第二节　唇膏的基质组分

除着色剂外，唇膏基质的油脂组成对唇膏的质量(在制造、贮存和使用过程中)有重要的影响。其质量主要与不同温度下混合物的流变性质有关，例如，在制造过程中(一般加热)，必须是可以被研磨、倒出和铸模等，过程中不溶性的着色剂均匀分散，不会沉淀，形成色调均匀的产物。在模内凝固较快，形成光滑表面，容易脱模。在贮存和使用过程中必须保持刚性和稳定，外观良好。在使用时与嘴唇接触时必须足够软，有较好的触变性，易于铺展于唇上形成粘着膜，喝水时不会沾污或转移至杯壁。

唇膏基质组分主要包括: 染料溶剂、油脂和蜡类、香精和防腐剂等。

一、染 料 溶 剂

尽管基质所有组分对其物理性质和流变性都有影响，但要求基质中某些组分能起着着色染料溶剂的作用。被用作基质的大多数油脂是非极性，以致不能溶解染料，选用对曙红有溶剂性质，并可作为基质组分的物质是最合适的。

表6－3－2列出曙红在一些油脂和亲油物质的溶解度。一般说来，植物油对曙红有较大的溶解能力，但容易氧化和降解。白矿油较稳定，但溶解能力较差(表6－3－3)。

1. 蓖麻油

蓖麻油是常用的曙红溶剂，它与其它天然油类不同，富含有蓖麻油酸(羟基油酸)。粘度高，在温热时仍有较高的粘度，在热加工时，颜料沉淀较慢，油性较重，光泽好，有润滑作用，可增加颜料粘附性。如含量太高粘性会过大，形成不舒适的油腻膜。一般含量质量分数为12%～50%，25%较适合。它的主要缺点是有不愉快气味和可能产生氧化酸败。唇膏使用的蓖麻油要求纯度高，不可含游离碱、水分和游离脂肪酸。

2. 脂肪醇

表 6-3-2　　曙红在各种溶剂的溶解度(20℃)

溶剂	溶解度/%(约值)	溶剂	溶解度/%(约值)
聚乙二醇-4000	12.0	蓖麻醇酸乙酸乙酯	1.4
聚乙二醇-1500	10.0	油醇	1.0
聚乙二醇-400	10.0	乙二醇	1.0
己基己二醇	9.0	月桂醇	0.75
苯基乙醇	8.0	肉豆蔻醇	0.57
双丙酮醇	6.5	硬脂醇	0.5
苄醇	6.0	乙二酸油酸乙酸酯	0.4
四乙二醇	5.7	可可脂	0.35
柠檬醛	4.5	月桂酸	0.3
三乙二醇	4.0	肉豆蔻酸	0.3
丙酮	3.5～4.0	十六醇乙酸酯	0.3
二苯酮	3.5～4.0	油酸乙酯	0.3
二乙二醇	2.5	蓖麻油	0.2～1.7
松油醇	1.9	硬脂酸乙酯	0.2
乙烯蓖麻醇酸酯	1.9	乙二醇油酸酯	0.1

注: 溶解度指质量分数

表 6-3-3　　曙红在一些物质中的溶解度(20℃)

化合物	溶解度/%	化合物	溶解度/%
肉豆蔻酸异丙酯	0.2	白矿油	0.1
棕榈酸异丙酯	0.1	己基癸醇	0.1
癸二酸二乙酯	1.3	硬脂醇	0.27
己二酸双异丙酯	1.4	丙二醇	1.6

注: 溶解度指质量分数

包括C_{12}～C_{18}脂肪醇和油醇。脂肪醇对染料有一定溶解能力。合成异构化脂肪醇己基癸醇是曙红很好的溶剂,不会发粘,不会渗色和沾污,并可避免贮存时产生不愉快的气味。

3. 酯类

包括低碳醇脂肪酸酯、二元酸酯(如己二酸、癸二酸),短链羧酸脂肪醇酯类和二乙醇或甘油单酯、双酯及混合酯。这类酯油性较低,有润滑作用和对某些染料有较好的溶解能力。如用量过多,有甜味。

4. 乙二醇

乙二醇含有两个羟基,其极性比脂肪醇大,它是曙红较好的溶剂,但因为乙二醇特别难与油脂类混溶,故在唇膏原料中较少使用。

5. 聚乙二醇

商品名为Carbowaxs,它具有很好染料溶解能力。相对分子质量较大的聚乙二醇,染料溶解能力较强。选择合适的相对分子质量的聚乙二醇可配入唇膏配方。

6. 单乙醇酰胺

单乙醇酰胺具有很好的染料溶解能力,不会与唇膏包装外壳塑料起作用。一般先将

染料在单乙醇酰胺中溶解，然后混入熔化的油脂和蜡类混合物中，这样颜料分散较容易。

7. 混合溶剂

有人提出利用聚氧乙烯羊毛醇(Polycho 5)和聚氧乙烯油醇醚(Volpo N3)作为曙红的溶剂，将其与油醇和蓖麻油复配：聚氧乙烯羊毛醇或聚氧乙烯油醇醚质量分数为10%～20%，油醇质量分数为10%～20%，蓖麻油质量分数为40%。这类混合溶剂100g可溶解1～3g曙红。

二、基质的其他组分

唇膏基质的主要赋形成分是油脂和蜡类以及类蜡物质，它们具有较高的软化点和一定的硬度，赋予唇膏以造型的性质。各种蜡类软化点(表6－3－4)对膏体的流变性有很大的影响，多数体系是采用复配组分控制软化点和互溶度，达到较满意的结果。

表 6-3-4　一些蜡类和类蜡质的熔点范围

物　质	熔点范围t/℃	物　质	熔点范围t/℃
鲸蜡	45～49	蜂蜡	62～72
小烛树蜡	65～69	白蜡	50～70
巴西棕榈蜡	83～86	地蜡	67～80(滴点)
凡士林	37～54(滴点)	可可脂	31～35
微晶蜡	88～90	纯羊毛蜡	38～45
羊毛醇	>58(软化点)	合成蜡(Syncrowax HRC)	57～62
合成蜡(Syncrowax HGLC)	60～70	合成蜡(Syncrowax ERLC)	63～68

1. 巴西棕榈蜡

它是熔点较高、十分硬的植物蜡，用于提高基质的熔点，赋予刚性和硬度，铸模后有收缩作用，容易脱模。

2. 小烛树蜡

它是功能与巴西棕榈蜡相似的另一种植物蜡，熔点较低，脆性较小。

3. 地蜡

具有展性的非结晶性的矿物蜡，赋予基质短纤维的组织结构。

4. 微晶蜡

无定形非晶性矿物蜡，与白蜡复配使用，可防止白蜡结晶变化，改善基质的流变性质。它熔点较高，复配时也有调节熔化温度的作用。

5. 可可脂

可可脂在低于人体体温时有较窄的熔化温度范围，它是唇膏基质常用的类蜡原料，但不能单独使用，用量过大，基质难于铸模成型。

氢化植物油是另一类蜡原料，呈半固体，不会氧化酸败，特别是氢化蓖麻油，呈蜡状，但仍保持对曙红的溶解特性。

6. 羊毛脂及其衍生物

包括羊毛脂、氢化羊毛脂、羊毛酸异丙酯、羊毛醇和羊毛脂吸收基等。它们有润滑作用，溶解曙红，与其他组分配位性好，减少唇膏“出汗”，防止碎裂，有增塑剂的作用。羊毛脂

吸收基具有增加基质光泽的作用。

7. 凡士林

矿物性油脂类，用于调节基质的稠度，并具有润滑剂作用，可改善产品的铺展性。大量使用时会增加粘着性，但与极性较大的组分，如蓖麻油混溶较困难。

8. 卵磷脂

卵磷脂可用作颜料分散剂，加入唇膏中，还可改善唇膏的粘着性。

9. 蜡状二甲基硅氧烷

二甲基硅氧烷及其烷基、苯基的共聚物和有机硅的嵌段共聚物对改善唇膏的性质有较大的作用。这类蜡状物不溶于水、乙醇、有机油脂和油。含蜡状二甲基烷氧烷的唇膏有较好的稳定性，较窄的熔点范围和合适的粘度，产品的性能优于传统产品。

10. 合成蜡类

合成蜡类包括脂肪蜡酸乙二醇双酯(Syncrowax ERLC)、高相对分子质量的蜡酸三甘油酯(Syncrowax HGLC)和改性的植物油脂肪酸三甘油酯(Syncrowax HRC)，其熔点范围广，硬度适中，光泽好，性质稳定。在棒状化妆品中的应用日益广泛。

三、香　　精

唇膏与其它化妆品不同，总有少量会摄入人体，因此，对香精使用应特别注意。香精用量较高(质量分数为2%～4%)。选择香精主要应考虑到安全性(无毒和无刺激作用)和消费者的接受程度。一般应选用食品级香精。香精的作用是蔽盖油脂的气味，不仅香气宜人，而且味道口感要好。香精应较稳定，并可与其他组分匹配。

唇膏选用香精常为淡花香和流行混合香型，玫瑰醇和酯类较常用，也喜欢选用无萜烯类的香精，如茴香、肉桂、丁子香、柠檬、橙香和红桔油等。

第三节　唇膏的生产工艺和质量评价

唇膏含有较大量的颜料粉体，成型后有一定的刚度，产品外观要求较高。颜料粉体在基质的均匀分散是唇膏制造的关键，因此，在生产工艺方面有一些要求。

一、唇膏生产工艺过程[1~3]

唇膏生产工艺可分为四个阶段：颜料的研磨，颜料相与基质的混合，铸模成型和火焰表面上光等。生产工艺流程如图6－3－1所示。

(一) 颜料研磨

颜料研磨的作用是破坏颜料粉体的结块，而不是磨细减小颗粒大小。首先，将部分油分与颜料粉体在反应锅A内搅拌均匀，其中颜料粉体/油质量比约为2∶1，由于物料粘度高，需要使高剪切力的搅拌器。制得浆料通过三辊研磨机B，或球磨机、砂磨机、胶体磨，均质器等进行研磨，使颜料粉体均匀分散。用研磨细度规测量，颗粒直径约为20μm(检查油漆中粉体分散细度方法)时可认为分散均匀。一般经过两次三辊研磨可达到要求，然后，将浆料注入反应锅C中，温度保持70℃。

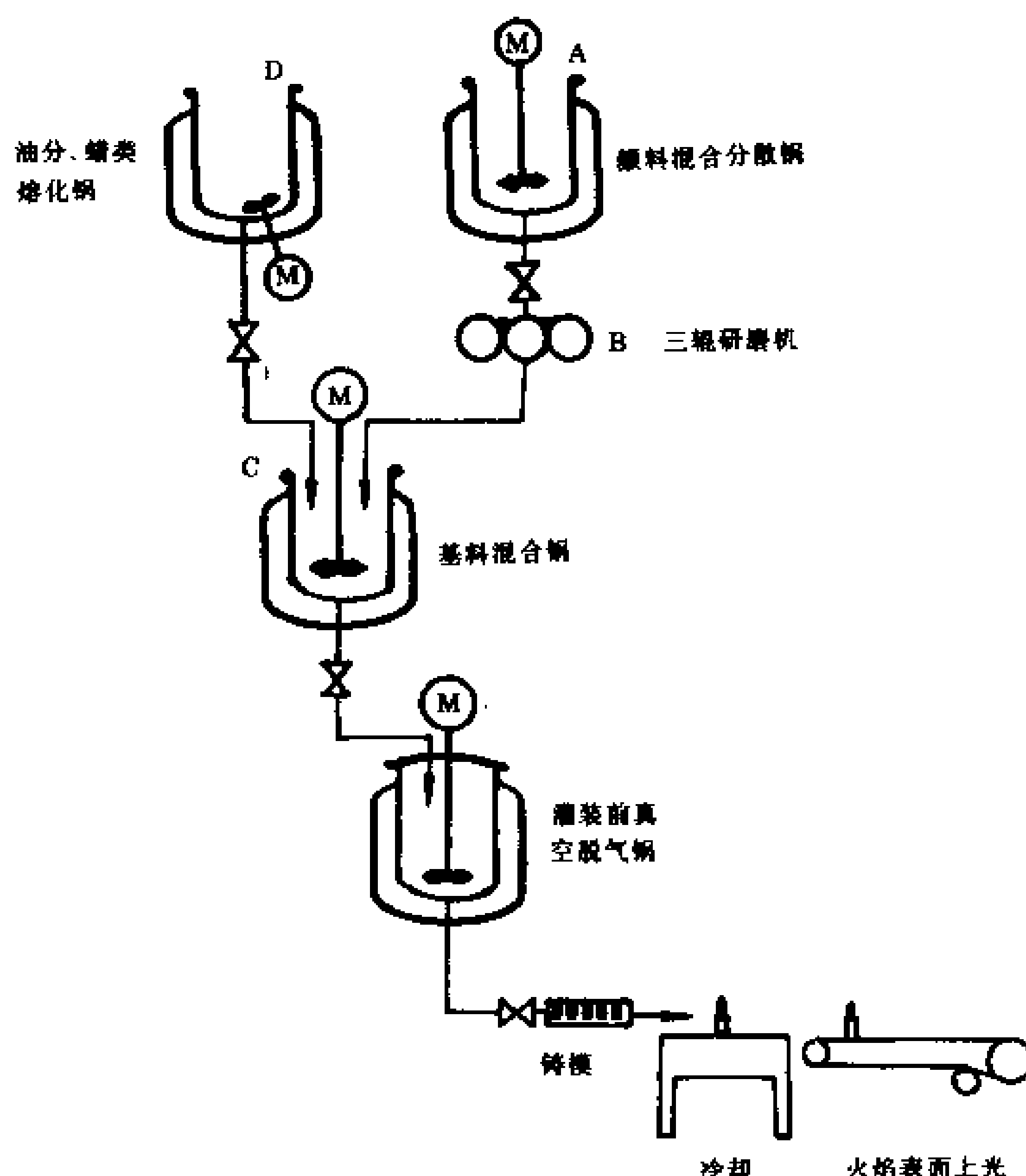


图 6-3-1 唇膏生产工艺流程图

(二) 颜料相与基质的混合

将余下的油分与蜡类及其它组分在装有桨式搅拌器的蒸汽夹套锅D内熔化，D中内容物通过250目不锈钢筛网滤入不搅拌的C反应锅内；搅拌几小时后，取样观察浆料均匀度，混合均匀后，通过200目不锈钢筛网滤入真空脱气锅G中进行脱气。

在生产过程中，首先应尽可能地减少空气混入浆料，浆料和粉体表面吸附的气体是很难除去的。脱气不良，会造成唇膏"针孔"，减慢了生产速度，增加废品率。其次，在混料终结时，应取样，观察产品的色调是否均匀和与标准样是否一致，这时可进行调色(小范围调色)，然后，脱气和铸模成型。

(三) 铸模成型

铸模成型最常使用对开式直模(图6-3-2)。开口经过每支唇膏的中心。大多数唇膏配方的熔点范围75～80℃。模具需预热至35℃，避免冷却太快，造成"冷痕"(Cold mark)。在倒模时，常将模具稍稍倾斜，避免或减少可能混入空气。浆液不应直接倒入模具底部，以免混入气泡。浆液倒入

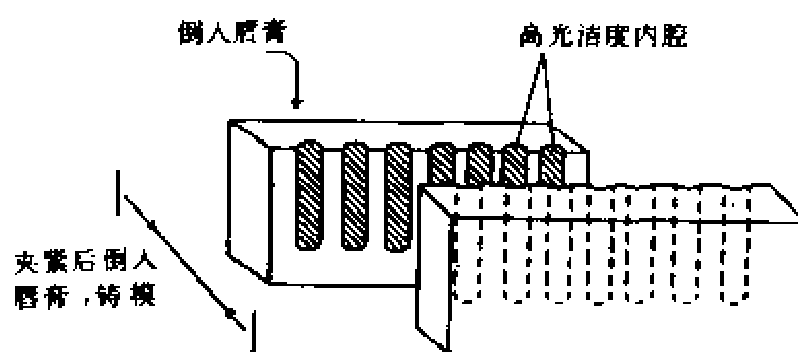


图 6-3-2 唇膏对开式模具

后，急冷是很重要的，这样可获得较细、均匀的结晶结构，其次，会获得较稳定和光亮的产品。冷却后，立刻将模具打开，取出，放入专用托盘上，准备火焰表面上光。

(四) 火焰表面上光

脱模后的唇膏，表面平整度和光亮度不够，一般将已插入唇膏包装底座的产品通过火焰加热(图6－3－3)，使唇膏表面熔化，形成光亮平滑表面。

上述只是唇膏生产的一般工艺过程。现今，已有各种各样唇膏半自动和全自动的生产设备，如挤压式成型机每小时可生产高达3000支高质量的唇膏。

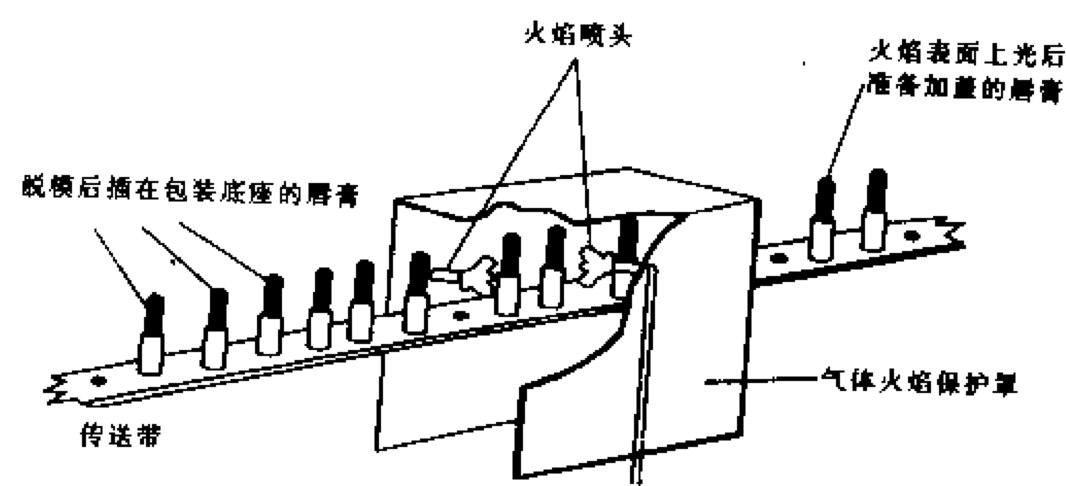


图 6－3－3　唇膏火焰表面上光生产线

二、唇膏的质量评价[1]

唇膏的质量评价包括感官指标(外观、色泽、香气)、理化指标(pH值、渗油、耐热、耐寒)和卫生指标(重金属含量和细菌数)。有关生产过程和使用性能的评价包括：软化点测定、均匀度测定、色料分散试验、耐碎性试验和磨耗率试验等。上述试验的标准随各制造厂商而异。

第四节　唇膏配方实例

配方6－3－1　　**唇膏配方(质量分数/%)**

蓖麻油	38.0	地蜡	12.0
羊毛脂	18.0	四溴荧光素	1.0
蜂蜡	8.0	色淀	6.0
巴西棕榈蜡	7.0	香精、防腐剂、抗氧化剂	适量
可可脂	10.0		

配方6－3－2　　**含二甲基硅氧烷唇膏基质[2](质量分数/%)**

蓖麻油	30.0	地蜡	10.0
白矿油	15.0	二甲基硅氧烷(L－45 Silicon Fluid, 1000cs)	10.0
蜂蜡	15.0	香精、防腐剂、抗氧剂	适量
白蜡	10.0		
巴西棕榈蜡	10.0		

配方6-3-3　　唇膏配方[3](质量分数/%)

	软质		中等硬度		硬质	
	A	B	A	B	A	B
巴西棕榈蜡	12.0	11.6	13.7	13.3	—	—
小烛树蜡	—	—	—	—	11.5	11.5
蜂蜡	—	—	8.5	8.5	15.0	15.0
氢化羊毛脂(Lipolan)	13.0	13.0	—	—	—	—
硬脂醇庚酸酯(Purcellin wax)	15.0	15.0	—	—	—	—
羊毛酸异丙酯(Amerlate P)	—	—	—	—	15.0	15.0
蓖麻油	—	—	32.8	10.7	16.0	
异硬脂醇(Adol 66)	—	—	—	—	14.0	14.0
月桂醇乳酸酯(Ceraphyl 31)	16.0	8.0	—	—	—	—
己二酸双异丙酯(Ceraphyl 230)	—	—	—	—	13.5	7.0
油酸癸酯(Ceraphyl 140-T)	15.0	7.5	—	—	—	—
硬脂酸丁酯	14.0	7.4	—	—	—	—
肉豆蔻酸异丙酯	—	—	30.0	30.0	—	—
二氧化钛覆盖云母(Flamenco superpearl 100)	15.0	—	15.0	—	15.0	—
蓖麻油、二氧化钛覆盖云母、油醇、巴西棕榈蜡(Flameco Superpearl CC)	—	37.5	—	37.5	—	37.5
抗氧剂、防腐剂、香精			适	量		

配方6-3-4　　唇膏基质配方[2](质量分数/%)

辛基十二醇	44.0	巴西棕榈蜡	11.0
硬脂酸丁酯	2.0	硬脂酸	8.0
棕榈酸异丙酯	3.5	十六醇	1.5
无水羊毛脂	7.0	抗氧化剂(去甲二氢愈创木酸)	适量(约0.02)
凡士林	12.0	柠檬酸	适量(约0.006)
小烛树蜡	11.0	防腐剂、香精	适量

配方6-3-5　　含油性染料唇膏[4](质量分数/%)

白蜡	13.00	异构烷烃(液态)	10.00
三辛酸甘油酯	25.00	白矿油	16.90
单油酸聚乙二醇酯	15.00	四溴荧光素	0.05
凡士林	20.00	二溴荧光素	0.05

配方6-3-6　　防晒唇膏(SPF≈15)[5](质量分数/%)

组分A	PVP/己基癸烯共聚物(Ganex V-216)	10.80		巴西棕榈蜡	3.80
	蓖麻油	21.60		肉豆蔻酸异丙酯	15.10
	聚甘油-3双异硬脂酸酯(Emerest 2450)	21.60		对羟基苯甲酸丙酯	0.20
			组分B	超微粒TiO_2(UVTitan M-262)	3.00
				红色着色剂(D&C Red No.6)	2.16
	地蜡	3.30		红色着色剂(D&C Red No.7)	1.08
	小烛树蜡	8.60		蓖麻油	4.96
	黄蜂蜡	3.80	组分C	香精、抗氧化剂	适量

配方6-3-7　　防晒唇膏[6](质量分数/%)

组分A	三异硬脂醇柠檬酸酯	59.40		二亚油酸双异丙酯(Scheremol DD)	10.00
	小烛树蜡	8.00		对羟基苯甲酸丙酯	0.10
	肉豆蔻酸乳酸酯	7.50	组分B	云母、氯氧化铋、胭脂红	6.00
	微晶蜡	5.00		超微细ZnO(Z-Cote Mieronizad ZnO)	2.00
	巴西棕榈蜡	2.00			

配方6-3-8　　耐水唇膏[7](质量分数/%)

组分A	PVP/30碳烯共聚物(Ganex WP-660)	10.00
	羊毛油	5.00
	辛基十二醇硬脂酰硬脂酸酯	11.60
	聚甘油-3-双异硬脂酸酯	26.00
	地蜡	3.00
	小烛树蜡	9.00
	蜂蜡	3.00
	巴西棕榈蜡	4.00
	抗氧化剂	0.20
组分B	红色氧化铁、40%辛基十二醇硬脂酰硬脂酸酯溶液	12.50
	黄色氧化铁、40%辛基十二醇硬脂酰硬脂酸酯溶液	5.00
	FD&C Red 34、40%辛基十二醇硬脂酰硬脂酸酯溶液	0.50
	D&C Red 7、40%辛基十二醇硬脂酰硬脂酸酯溶液	1.00
	云母、二氧化钛	10.00
组分C	香精防腐剂	0.20

配方6-3-9　　润肤唇膏[8](质量分数/%)

组分A	樱蜡	12.00		巴西棕榈蜡	3.00
	羟基-己基-二十二烷基-蜡酸酯 (Belwax Ester 103)	15.00		地蜡	3.00
				杏仁油	10.00
组分B	二氧化钛	3.00		甜橄榄油	27.50
	珠光颜料	1.00		二甲基硅氧烷(Siliconoil 556)	15.00
	棕色氧化铁	1.00		轻质矿物油	5.00
	黄色氧化铁(Yellow BC iron oxide)	1.50	组分D	防腐剂、抗氧化剂、香精	适量
组分C	精制小烛树蜡	3.00			

第五节　透明唇膏

透明唇膏(Transparent Lipstick)是60年代中期开始出现的，这类唇膏不含不溶性乳白颜料和色淀，利用可溶性或加溶染料产生颜色，形成透明的覆盖层，光透过产生闪光，外观感到唇部润湿。选择合适的溶剂，如混合脂肪酸单烷基酰胺或二丙二醇甲基醚，可增强其着色作用。

水溶性染料可以用来代替油溶性染色剂，或产生附加的着色作用。添加少量无水低碳

醇，如乙醇和异丙醇可改善这些染料与基质的配伍，用量范围质量分数为2%～10%，这些醇类可增进唇膏的稳定性。

可利用固态聚酰胺树脂(平均M_r 2000～10000)与液态聚酰胺树脂(平均M_r 600～800)复配物作为透明唇膏的赋形剂。为了改善基质脆性，可添加低碳脂肪醇作软化剂与其他聚酰胺溶剂复配使用，如单月桂酸乙二醇酯、聚乙二醇(400)单月桂酸酯、蓖麻油、月桂醇乳酸酯和脂肪醇等复配物。

与透明唇膏相近的另一种唇用化妆品是唇用光亮剂(Lip glosses)，它的主要作用是增加唇的光泽，使唇表面感到较润湿。唇用光亮剂含有蜡、油和颜料。唇用光亮剂与一般唇膏的主要区别是油/蜡比较高，颜料含量较低。唇用光亮剂与透明唇膏的界线是不很明确，市售商品名称也常有混淆。

配方6-3-10　　透明唇膏[2](质量分数/%)

聚酰胺树脂(平均M_r 8000)	20.0	二聚乙二醇甲基醚	10.0
聚酰胺树脂(平均M_r 600～800)	5.0	PEG-5羊毛醇	10.1
聚乙二醇单月桂酸酯	28.0	无水异丙醇	5.0
着色剂(D&C Red 21)	0.3	香精	1.0
蓖麻油	12.6	防腐剂	适量
羊毛脂	8.0		

配方6-3-11　　凝胶型唇膏[8](质量分数/%)

乙烯-丙烯共聚物(M.P.93℃)	5.00	辛基十二醇肉豆蔻酸酯	20.00
微晶蜡	10.00	颜料	2.00
聚丁烯	10.00	香精	0.20
三异硬脂酸二甘油酯	52.80		

配方6-3-12　　唇用光亮剂[4](质量分数/%)

脱臭羊毛脂	44.40	红色颜料(D&C Red No.7)	3.00
聚丁烯(Indopol H-100)	32.00	红色颜料(D&C Red No.27)	1.50
蜂蜡	6.00	黄色氧化铁	0.10
羊毛酸异丙酯(Amerlat P)	13.00	防腐剂、香精	适量

配方6-3-13　　有改善光泽的唇膏[9](质量分数/%)

1,2-羟基硬脂酸	17.00	香精	0.20
季戊四醇松香酸酯	17.00	抗氧化剂	0.10
着色剂	1.00	二甘油二油酸酯	加至100.00
蓖麻油	9.00		

配方6-3-14　　唇用光亮剂[7](质量分数/%)

组分A　辛酸/癸酸三甘油酯	80.00	红色着色剂(D&C Red No.17)	适量
组分B　PEG-8蜂蜡(Estol EO4BW 3752)	20.00	组分C　防腐剂、香精	适量

第六节　护唇油膏和香脂

护唇油膏(Lip Salves)和护唇香脂(Protective Lip Balm)主要以唇部护理为目的，防止或延缓外界条件(如阳光、冬天寒冷干燥气候和环境污染)对唇部的损害，以唇部护理为主、兼顾美容的唇用化妆品。近年来，唇部护理化妆品发展较快，男女老幼都使用。

护唇类制品不含着色染料和染料溶剂，其配方组成与一般护肤品相近，含有油脂、蜡类和润肤剂，有时还添加少量防晒剂和护肤营养成分。这类制品常为油膏和香脂型，也有如一般唇膏一样，呈棒状型。

配方6-3-15　　透明护理唇膏[10](质量分数/%)

1,2-羟基硬脂酸	4.00	白矿油	7.00
角鲨烷	5.00	白蜡	7.00
三辛酸甘油酯	24.00	油酸乙酯	43.00
双异硬脂基马来酸酯	10.00		

配方6-3-16　　透明护理唇膏(膏状)[11](质量分数/%)

1,2-羟基硬脂酸	15.00	维生素E	0.20
三羟甲基丙基三异硬脂酸酯	40.00	薄荷醇	0.50
甲基苯基聚硅氧烷	39.23	α-生育酚	0.02
甘油-双-对甲氧基肉桂酸酯-单-2-乙基己酸酯	5.00	香精	0.05
		防腐剂	适量

配方6-3-17　　含芦荟护唇香脂[7](质量分数/%)

组分A	棉籽油	56.00		小烛树蜡	5.50
	蜂蜡	11.15	组分B	辛基二甲基对氨基苯甲酸酯	3.00
	乙酰化羊毛醇	6.00		芦荟胶(Aloe Vera Concentrate 40 : 1)	2.50
	巴西棕榈蜡	3.00		香精	0.80
	羊毛油	4.00		维生素C棕榈酸酯玉米油溶液	0.20
	失水山梨醇倍半油酸酯	4.00		棓酸丙酯	0.20
	地蜡	3.50		维生素E	0.15

配方6-3-18　　O/W乳液型唇膏[12](质量分数/%)

微晶蜡	3.00	甘油三2-乙基己酸酯	31.80
地蜡	10.00	聚氧乙烯醚类表面活性剂	2.00
巴西棕榈蜡	2.00	颜料	10.00
羊毛油	5.00	去离子水	5.00
霍霍巴油	20.00	甘油	1.00
蓖麻油	10.00	聚乙烯醇	0.20

第七节 唇 线 笔

唇线笔(Lip liners)主要的作用是勾划唇部的轮廓，显示出唇形，增大反差和立体感，唇线笔应是具有一定的硬度，涂用于唇周围，形成清晰的线条。

唇线笔主要成分是油脂、蜡类和颜料，一般不含润肤剂，要求遮盖力较好，含蜡类和颜料较多。可制成木制或纸卷的蜡笔状。

配方6-3-19　　　　唇线笔芯配方[4](质量分数/%)

氢化植物油(Paramount X)	46.46	珠光颜料(Flamenco Superpearl 100)	21.16
氢化棉子油(EE hard fat flaks)	2.70	黄色着色剂(D&C Yellow No.6)	1.69
日本蜡	14.70	棕色着色剂(Cosmetic brown C33－115)	0.11
蜂蜡("B"wax)	7.70	锰紫(Manganese violet 7101)	0.02
膨润土(Bentone 34)	2.80	防腐剂	0.44
红色着色剂(D&C Red No.7)	2.22		

注：笔芯制备采用挤压成型制成笔芯，再包木或卷纸制成笔

参 考 文 献

〔1〕 De Navarre, M.G., Lipstick, in The Chemistry and Manufacture of Cosmetics, Vol.4, de Navarre, M.G. eds, Continent Press,1975,pp. 767～839

〔2〕 Wilkinson, J.B. eds, Color Make－up Preparations, in Harry's Cosmeticology, 7th, Chemical Publishing Company, Inc., New York, 1982,pp. 314～334

〔3〕 Knowlton, J. et al, Handbook of Cosmetic Science and Technology, Elsevier Advanced Technology, Oxiford,1993,pp. 142～149

〔4〕 JP 03 90,013(1991)

〔5〕 Gel & stick Formulary, Cosmetics & Toiletries, Vol.108, No.7, 71～85(1993)

〔6〕 Color Cosmetics Formulary, Cosmetics & Toiletries, Vol.109, No.4, 93～106(1994)

〔7〕 Color Cosmetics Formulary,Cosmetics & Toiletries, Vol.107, No.4, 91～100(1992)

〔8〕 JP 03 93,708(1991)

〔9〕 JP 63,119,412(1988)

〔10〕 JP 04,91,011(1992)

〔11〕 JP 01,163,111(1989)

〔12〕 JP 04,305,513(1992)

第四章　指甲用化妆品

指甲用化妆品(Manicure preparations或Nail preparations)包括指甲的清洁、护理和化妆美化制品(表6－4－1)。指甲油是最流行的指甲用化妆品，1990年，美国指甲油销售额约为6.6亿美元，欧洲约为3.65亿美元[1]。

表 6-4-1　　指甲用化妆品种类和功能[2,3]

制　品	功　能
指甲表皮清除剂	除去指甲上老化的表皮和一般污物
指甲漂白剂(含尼古丁清除剂)	除去指甲上墨水污渍、烟污渍和植物染料等
指甲强引剂	增加薄指甲、软指甲的强度，防止指甲劈裂和掉块，并可增加指甲油持久性
指甲增白剂	使指甲增白，甲板边缘形成清洁乳白外观
指甲抛光剂	使指甲表面光滑，具有光泽
指甲油	使指甲着色，护甲
塑料指甲	改善受损或过短指甲外貌
指甲修理剂	修补指甲的局部缺陷
指甲油清除剂	除去指甲油涂膜
指甲护理剂	补充指甲油分，保湿

第一节　指甲的结构、性质和生理[2,3]

指甲是由硬的角蛋白为主要成分的甲板构成的皮肤附属器官，在指的末端对手指起着保护作用，也使手指便于拾起细小物体，也作为日常生活中搔痒的工具。现今，一些妇女把指甲视为体外的装饰物。

一、指甲的结构

图6－4－1为手指末端截面，表明了指甲和周围组织的关系。

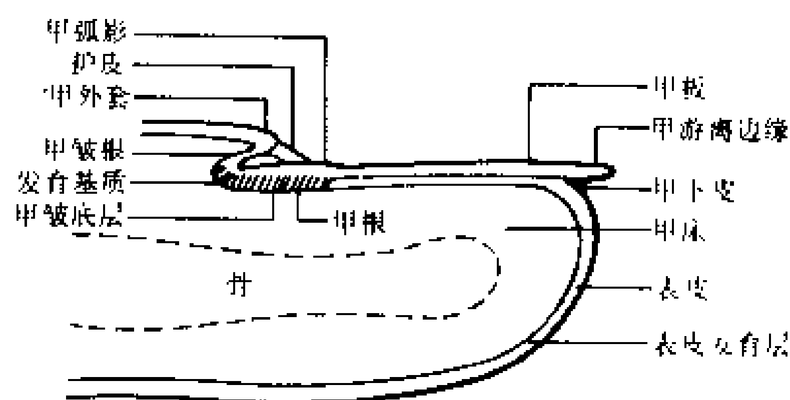


图 6－4－1　手指末端截面结构

(一) 甲板(Nail plate)

甲板是指甲的主体部分，甲板质硬、透明或带白色，稍凸起，长方形位于指趾末端伸面，由扁平的上皮角质细胞紧密地排列而成，厚0.3～0.65mm，由远端向近端逐渐变薄。由于其下甲床有丰富的血管，甲板呈粉红色。甲板背面平滑，腹面有纵向深沟与甲床的表皮突相似的结构相嵌。甲板近端为甲根(Nail root)和甲基质(Germinal

matrix)。甲板与甲基质的联接交界处，形成甲弧影(Lunala)，甲弧影呈白色，可能与甲板角化不完全和甲板内结缔组织疏松有关。甲板的远端不附着于甲床，其分离处称为甲皮带或甲下皮(Hyponychium)。

甲板是有致密和粘附在一起的无核扁平角质细胞组成，细胞的硬角蛋白组成与头发角蛋白相近，含硫量较高，主要以胱氨酸形式存在，约占指甲的质量分数为9%～12%，角蛋白纤维平行于甲板面取向。甲板的含水量对其相对柔软性或脆性有影响，其正常水分含量质量分数为7%～12%，水分含量低于这范围，指甲变脆、易劈裂。甲板中脂肪含量质量分数为0.15%～0.76%，钙含量质量分数为0.02%～0.04%，钙含量对其硬度影响不大。甲板中还含有其他微量元素。

(二) 甲基质

指甲是由甲基质(即胚胎生长基质)生长而成，形成甲皱底层(Floor of nail fold)，并稍稍向外伸展，与甲板根部联接，形成半月型的甲弧影。甲基质主要由胚胎层细胞组成，不含有表皮的棘细胞层和颗粒层，除黑色人种外，很少含有黑色素。

(三) 甲床(Nail bed)

甲床是紧贴于甲板下的软组织，它位于弧影和甲下皮之间。甲床与甲板之间在甲板远端甲下皮处开始分离，形成甲游离边缘。甲床是由活表皮和皮下组织所组成。在甲床中表皮和真皮之间的连接除一般皮肤的真皮乳头外，还有沿着甲板周围的甲旁组织，该处皮肤凹陷称为甲皱(Nail fold)，其上界皮肤作短距离延伸形成甲壁，在近端甲壁向甲板延伸的薄膜状组织称甲上皮、甲皱与甲板之间形成空隙称为甲沟(Nail groove)，这样使甲板牢固地嵌于甲床上。甲板下皮肤有毛细血管，通过甲板可看到，使指甲呈粉红色。甲床的真皮和皮下组织中有许多感觉纤维，当甲板受损伤时，这些敏感的神经末稍会感到痛楚。

(四) 护皮(Cuticle)

护皮是指伸侧平滑皮肤末端向甲板上延伸的那一部分，常仅为角层。护皮的作用防止细菌和其他微生物进入甲皱下部。

二、指甲的物理性质

(一) 硬度

指甲的硬度和它的结构有关。由角蛋白组成的纤维与甲板生长的轴垂直而与甲板的面平行。甲板上纤维走向不齐，包埋在富含胱氨酸的基质蛋白质中。甲板下层的细胞间隙较宽，且较丰满，较为柔软。甲板上层细胞间连接较紧密，所以，柔软性较差。甲中含钙量较少，对甲硬度影响不大。甲中水分含量比表皮角质层少，水分含量与甲硬度和脆性有关。

(二) 保水能力

在各种湿度的条件下，甲的保水能力比角质层差。甲的水分透通量[2.0～3.0mg/(cm^2·h)]为腹部表皮[0.14～0.35mg/(cm^2·h)]的10倍。由于角质层的厚度不及甲的1/30，所以角质层的水扩散系数是甲的扩散系数的几百分之一。

(三) 弹性

指甲的弹性对其保持作用很重要，弹性越好，越不易受损。用机械和声速技术测得甲的弹性模量为2.5×10^4N/cm左右，与毛发相仿，比角质层要大，含水量大小影响甲的

弹性。

三、指 甲 生 理

由于甲基质中细胞分裂，当新细胞产生时，老的细胞被推向外。与头发循环周期式的生长方式不同，指甲是在一生中连续生长的。指甲生长速度因人而异，一般每月约生长3～5mm，年青人指甲生长较老年人快。细胞由甲弧影移至指甲尖约需3～5个月；完全失去指甲，重新生长需要4～5个月。手指越长，指甲生长越快，右手指甲生长较左手指甲生长快一点。一般说来，生病时指甲生长变慢。患牛皮癣时，由于细胞分裂加快，指甲生长变快；紫外线照射作用会加速细胞分裂，因此，指甲的生长夏天比冬天快。

随着年龄的增长，指甲内血液循环和甲基质作用减弱，指甲生长放慢。营养不良，特别是缺铁，减少血液供应，也会延缓指甲生长，且指甲变厚和变得更乳白，指甲上无血色，指甲变成黄色或灰色，纵向条纹更加突出和增多，保湿能力也下降，容易造成裂甲。

第二节　指甲用化妆品各论

一、指甲表皮清除剂

在指甲修饰定型后，需要清洗指甲表面底基，为以后指甲化妆提供清洁平整的甲面。邻近甲指的皮肤角化，变成死细胞，与皮脂一起在指甲面形成不规则的粘附膜，有时会变厚，遮盖着甲弧影。用机械方法清除，有时会损伤甲面。指甲表皮清除剂的主要作用是作为指甲护理和化妆美化，除去指甲上老化表皮和一般的污物。

指甲表皮清除剂(Cuticle remover)主要成分为含碱的液体成膏体。最有效和最便宜的原料是氢氧化钾。早期制品是质量分数为2％～5％氢氧化钾水或水－醇溶液；添加质量分数为10％～20％保湿剂，如甘油或丙二醇，可减少氢氧化钾引起的刺激，延缓蒸发速度，增加粘度。合适的水溶性粘胶和胶体也可增加制品的粘度。

使用多元酸碱金属盐类，如磷酸三钠和焦磷酸四钠较温和，但相应的效果较低，同时，也可添加小量月桂醇硫酸酯钠盐成三乙醇胺盐。

更温和的制品可添加烷基醇胺类，如单乙醇胺或异丙醇胺($w=8\%\sim10\%$)，三乙醇胺($w=10\%\sim12\%$)。

指甲表皮清除剂可制成乳液或膏状。膏状产品应用较方便，不会滴在家具或地毯等上，损害其表面。由于制品是碱性，容器必须耐碱的作用，玻璃容器易被碱刻蚀，一般添加小量油酸钾或质量分数约为1％EDTA－Na_4可延缓制品对玻璃容器的刻蚀。

指甲表皮软化剂是另一种指甲表皮清除剂，它通过润湿作用使指甲表皮软化，然后撕下表皮。这类制品主要含有亲蛋白质的季铵化合物，如十六烷基吡啶氯化物和硬脂基二甲基苄基氯化铵，一般用量质量分数为3％～5％，这些化合物还有杀菌作用。尿素的加人可促进角蛋白的溶胀，使之软化；羊毛脂，肉豆蔻酸异丙酯可改善润滑性；非离子增稠剂，如甲基纤维素和羟乙基纤维素可增加制品的粘度。

配方6-4-1　　指甲表皮清除剂[2](质量分数/%)

磷酸三钠	8.0	去离子水	80.0
甘油	12.0	香精	适量

配方6-4-2　　指甲表皮清除乳液[2](质量分数/%)

十六醇	2.5	甘油	4.0
肉豆蔻醇	3.5	氢氧化钾	1.6
PEG-5月桂醇醚	1.0	去离子水	87.4

配方6-4-3　　温和指甲表皮清除液[5](质量分数/%)

	1	2	3
异丙醇胺	—	10	—
三乙醇胺	12	—	—
单乙醇胺	—	—	6.0
2-氨基-3-甲基-丙醇	—	—	2.5
甘油	10	10	11.5
香精	适量	适量	适量
去离子水	78	80	80.0

配方6-4-4　　皂基指甲表皮清除剂[6](质量分数/%)

	1	2
椰子油脂肪酸	10	—
油酸	—	7.0
焦磷酸四钠	4	—
氢氧化钾	3	2.5
三乙醇胺	8	6.0
去离子水	75	84.5

配方6-4-5　　含季铵盐指甲表皮软化剂[6](质量分数/%)

	1	2	3
十六烷基三甲基溴化铵	0.3	—	0.5
十六烷基三甲基氢氧化铵	—	0.25	—
尿素	5.0	5.00	—
无水羊毛脂	—	—	16.5
山梨醇	5.0	5.00	
十六醇	—	—	16.5
肉豆蔻酸异丙酯	—	—	16.5
金缕梅提取液	89.7	—	—
去离子水	—	89.75	50.0

二、指甲漂白剂

指甲漂白剂(Nail bleach)是用于除去指甲上墨水、烟渍或植物着色污点，使指甲保持清洁和无污点的化妆品。指甲漂白剂有膏状、乳液和其它剂型。在指甲油出现以前，指甲漂白剂很流行，现今，在美容院也经常使用。

指甲漂白剂的作用机理是氧化－还原反应。氧化反应一般使用过氧化氢；还原反应使用亚硫酸钠。有些情况使用双剂型，一瓶为稳定化的氧化剂或还原剂；另一瓶是酸或碱，调节pH值，活化氧化剂或还原剂。

另一类指甲漂白剂是以有机酸水溶液为基质，如柠檬酸、酒石酸、草酸和乙酸水溶液等。

配方6－4－6　　单剂指甲漂白液(质量分数/%)

	1[2]	2[8]
过氧化氢(3%)	73.5	—
亚硫酸钠	—	20
氢氧化铵(相对密度0.93)	0.5	—
玫瑰水	25.0	—
去离子水	—	80
防腐剂	1.0	适量

配方6－4－7　　含磨料烟渍清除剂[2](质量分数/%)

蜂蜡	10.0	硼砂	0.5
白蜡	5.0	去离子水	30.0
白矿油	46.0	香精	0.5
浮石粉	8.0		

三、指甲护理剂

指甲护理剂主要的作用是防止指甲变脆，对指甲和指尖进行护理，其制品包括指甲用膏霜和乳液。有些公司称为护手和护甲乳液或膏霜。指甲变脆的原因很复杂，包括系统性的疾病、先天性遗传缺陷和外部因素。甲床的情况可能影响到甲板的脆性，血液的充足也有关系。系统的疾病如甲状腺机能的减退和亢进、痛风病、还有贫血、维生素缺乏和内分泌失调也会引起指甲重大的变化。

指甲脆性也可能与先天性的因素有关，这种缺陷一般与皮肤、头发和牙齿的反常有关联，例如皮肤干燥、萎缩和呈鳞片状的人，一般头发也稀少、干燥和脆性；牙齿发育不全，剥落；指甲薄、脆性、萎缩和营养不良。

一般说来，指甲不是多孔性的组织。指甲不是通过指甲组织的孔隙进行呼吸和吸收营养的。文献曾报道过一些外部因素会使指甲变脆，例如日常家务和工作中经常接触洗涤剂、酸、碱、萘、甲苯、二甲苯和醇类，这些物质除去指甲的脂质，使指甲脱水，从角蛋白的网格中将水溶性物质提取出来，对硬蛋白的支链作用改变角蛋白的结构。这类物质的重

复作用使指甲的角蛋白纤维改变，使指甲变得脆性和容易裂开。此外，指甲油和指甲油清除剂的使用可能也会造成指甲的脆性。指甲护理剂作用主要是缓解外来因素引起的指甲变脆，保持水分，供给养分，使指甲赋有弹性。

这类指甲护理剂一般在就寝前使用，将指甲油除去，将手用温肥皂水浸泡，再将水分完全擦去后，涂上指甲护理剂，然后，反复地进行按摩，这样效果较好。可根据指甲的情况，每周对指甲进行2～3次的护理最合适。

指甲护理膏霜和乳液的主要成分与一般护肤制品相近，它主要包含有羊毛脂、羊毛脂吸收基、可可脂、蜂蜡、白蜡、凡士林、白矿油、植物油、十六醇、胆甾醇和卵磷脂等。还可添加各种营养成分和活性成分。一般都以护手和护甲制品出售。

配方6-4-8　　护甲霜之一[5]（质量分数/%）

	1	2
蜂蜡	12.0	3.7
羊毛脂吸收基	—	25.0
凡士林(短纤维)	24.0	—
可可脂	5.0	-
白矿油	—	16.0
十六醇	5.0	—
胆甾醇吸收基	20.0	—
硼砂	0.5	—
防腐剂	0.1	适量
香精	0.4	0.3
二苯乙醇酮酊(安息香)	10.0	
去离子水	23.0	55.0

配方6-4-9　　护甲霜之二[5]（质量分数/%）

	1	2
S－羧甲基半胱氨酸	2.00	2.0
胆甾醇棕榈酸酯	10.00	10.0
胆甾醇	2.00	2.0
甲状腺素(Thyroxine)	0.02	—
维生素A棕榈酸酯	50,000I.U.	—
硬脂酸单甘酯	10.00	10.0
氢化羊毛脂	13.00	13.0
山梨醇	3.00	5.0
吐温－80	4.00	4.0
山梨酸	适量	0.2
去离子水	加至100.00	加至100.0

配方6-4-10　含明胶指甲护理液[6](质量分数/%)

组分A	明胶	2.00		PEG-75羊毛油	0.30
组分B	芦荟胶	1.00	组分C	乙醇(95%)	12.00
	吡咯烷酮羧酸钠	0.70	组分D	去离子水	84.00

配方6-4-11　指甲滋养调理剂[6](质量分数/%)

组分A	去离子水	30.00
	羟丙基甲基纤维素	2.00
组分B	生物素(*d*-Biotin)	0.05
组分C	去离子水	55.70
	泛醇(*dl*-Panthenol)	1.00
	肉豆蔻酰胺丙基二甲胺磷酸酯(Miristocor)	0.50
	胶原氨基酸(Crotein CAA/SF)	0.20
	泛硫乙胺	0.20
	着色剂(D&C Red No.33)	0.15
	防腐剂(Quaterium-15)	0.10
组分D	乙醇(95%)	10.00
	植烷三醇(Phytantriol)	0.10

配方6-4-12　指甲外皮调理霜[6](质量分数/%)

组分A	硬脂醇	5.00
	硬脂酸单甘酯、PEG-100硬脂酸酯	16.00
	棕榈酸异丙酯	4.00
	甲基葡糖倍半硬脂酸酯(Glucatess)	4.00
组分B	PEG-25丙二醇硬脂酸酯	2.00
	PPG-20甲基葡糖醚(Glucam P-20)	3.00
	去离子水	56.00
组分C	水解动物蛋白(Collagen Hydrolyzate Cosmetic N-55)	10.00
	防腐剂、着色剂、香精	适量

四、指甲强壮剂

指甲强壮剂(Nail strengthener)是用于增加软指甲和薄指甲的强度、防止指甲劈裂和掉块，而且能增强指甲油持久性的化妆品。作为涂指甲油前的基础涂层，它含有高分子聚合物，粉末类物质和尼龙粉末等作补强剂。

另一类指甲强壮剂是一种含有水溶性金属盐收敛剂的溶液，如含有硫酸铝、钾明矾、钠明矾、铵明矾、乙酸锌和氯化锆。在室温下，让指甲与这类盐溶液($w=1\%\sim5\%$)接触或浸泡5～10min，可加硬指甲，使指甲能耐破裂、劈开和分层。一般还添加适量的保湿剂和抗菌剂。有些专利配方添加半胱氨酸、二羟甲基或二羟乙基硫脲。

配方6-4-13　　指甲加硬液[2](质量分数/%)

钾明矾	3.00	薄荷醇	0.001
甘油	10.00	去离子水	加至100.00
甲醛	0.01		

配方6-4-14　　指甲强壮剂[6](质量分数/%)

组分A	去离子水	30.00		乙基泛醇	0.25
	羟丙基甲基纤维素	2.00		丝氨基酸(Crosilk Liquid)	0.20
组分B	生物素(*d*-Bioton)	0.05		着色剂(FD&C Red No.4)	0.15
组分C	去离子水	55.65		防腐剂(Quaterium-15)	0.10
	泛醇(*dl*-Panthenol)	1.00	组分D	乙醇(95%)	10.00
	肉豆蔻酰胺丙基二甲胺磷酸酯(Miristocor)	0.50		植烷三醇	0.10

五、指甲抛光剂

指甲抛光剂(Nail polish)是利用研磨作用将指甲表面抛光的制品。将指甲抛光剂涂于指甲上，再用鹿皮等皮革的内侧蘸上研磨，将指甲上的小沟磨平，使指甲表面平滑和显出光泽，研磨过程对甲床内微细血管有按摩作用，增加血液流通，使指甲更显健康美观。使用指甲抛光剂有助于以后涂指甲油时涂膜粘着更牢固，光泽更亮。

指甲抛光剂的组成主要为磨料的微细粉和润滑剂。常用粉体包括二氧化锡、滑石粉、二氧化硅、高岭土和沉淀碳酸钙等。润滑剂为硬化油脂和合成蜡。

配方6-4-15　　指甲抛光剂(质量分数/%)

	指甲抛光粉[2]	指甲抛光粉[1]	指甲抛光蜡[2]
二氧化锡	90.0	90	71.0
二氧化钛	—	8	—
二氧化硅细粉	8.0	—	—
硬脂酸丁酯	2.0	—	—
油酸	—	2	—
硬化棕榈油	—		22.0
高熔点合成蜡			7.0
香精、着色剂	适量	适量	适量

六、指　甲　油

指甲油(Nail Lacquer,或Nail varnish,或Nail enamel)是销售量最大和最重要的指甲用化妆品。1990年，指甲油销售额美国约为6.60亿美元，欧洲约为3.65亿美元[1]。

史前时期，妇女已使用抛光剂和着色剂美化装饰指甲，最流行的方法是用棉布蘸上细粉状的磨料，如浮石粉，对指甲进行抛光，然后，涂抹着色剂。约在1920年，小瓶装带有小刷子的液体指甲油开始问世，当时出售的产品名为指甲抛光剂(Nail polish)。现今，有些

指甲油产品仍然使用这个使人容易混淆的名称。

硝化纤维素的应用促使指甲油有较大的发展。1937年开始，应用甲苯磺酰胺和硝化纤维素的复配物作为成膜剂使指甲油性能(如硬度和光泽)有较大的改进。60年代，开始使用季铵化的膨润土和水辉石作为颜料和珠光剂的悬浮剂，开发出与现代指甲油性能相近的不会沉淀的指甲油。此后，指甲油的基本配方改变不大，但工艺过程和原料性能还在不断地发展，例如，聚二甲基硅氧硅、植物蜡、全四氟乙烯、聚氧乙烯和环状聚二甲基硅氧烷表面处理的颜料的应用，克服了很多工艺上困难，大大地减少了颜料的沉降和渗色。60年代后，指甲油开始向多功能方向发展，从过去只着重美容效果(如颜色和流行色调)，向美容与护理并重方向接近，这方面成为指甲油市场竞争的焦点。一些制造商都声称指甲油中含有各种各样的添加剂，如蛋白质、明胶、维生素、指甲加硬剂、丙烯酸树脂和尼龙纤维等。新颜料和珠光剂包括蛭石粉(金色闪光)、粉碎的铝箔、镀金属的聚酯膜、金箔和银箔等。

近年来，甲苯已被列为对生殖系统有毒性的物质，寻找可代替甲苯而又不影响指甲油性能的稀释剂已成为很重要的问题。由于对环境污染问题的日益关注，水基指甲油已开始发展，但目前还是处于研究和开发阶段。

现今，指甲油生产已转专业化，由于生产条件要求防火、防爆，颜料分散和调制过程也较复杂，因此，一些原料供应公司大量生产指甲油的半成品，供制造商灌装出售。

(一) 理想指甲油应具备的性质

① 指甲油必须是安全的，对皮肤和指甲无害，不会引起刺激和过敏。

② 指甲油应是容易和方便使用。

③ 色调鲜艳、符合潮流，有较好的光泽，不会因光照、日晒变色，或失去光泽，色调均匀。

④ 有较快的干燥速度(约3～5min)，涂布时形成润湿，易流平的液膜，干燥后形成均匀涂膜，不产生混浊和“发霜”(blooming)，无针孔。

⑤ 涂膜均匀，有较好光泽，有一定的硬度和韧性，不会成片，对指甲有好的粘着性，不容易从指甲撕下，日常工作中不易脱落(一般可保持5～7天)，不会使指甲染色，卸装时容易除去。涂膜质地滑而不粘，耐潮气，可透过水蒸气，有较好的光稳定性。

⑥ 有较长的货架寿命，质地均匀，不会分离和沉淀，不会变色，制剂之间不会相互作用，不会氧化酸败，微生物不会引起变质。

(二) 指甲油的配方组成[7,8]

指甲油的配方组成见表6－4－2。

1. 成膜成分

(1) 硝化纤维素

自从硝化纤维素应用于指甲油以来，至今它仍然是指甲油主要的成膜剂。硝化纤维素是由纤维素与硝酸和硫酸混合物反应，经硝化作用制成的产物。如果纤维素中三个羟基全部被硝基取代时，其取代度(DS)为3.0，相应于含氮14.14％。然而，实际上最高取代度为2.9。工业用硝化纤维素DS值1.8～2.3，DS值决定硝化纤维素的溶解度，指甲油用的硝化纤维DS约为2，称为低氮硝化纤维素。炸药用的硝化纤维素为高氮硝化纤维素，含氮量在12.3％以上。

国外市售的硝化纤维素有三种类型，其含氮量和溶解度如表6－4－3所示。我国市售

表 6-4-2 指甲油的配方组成

结构成分	主要功能	代表性原料
成膜成分	主要成膜剂	硝化纤维素
	辅助成膜树脂	甲苯磺酰胺树脂、醇酸树脂、丙烯酸树脂等
	增塑剂	樟脑、柠檬酸酯、邻苯二甲酸丁酯等
溶剂成分	真溶剂	乙酸乙酯、乙酸丁酯等
	助溶剂	异丙醇、丁醇等
	稀释剂	甲苯等
着色剂	色料	有机颜料、无机颜料、染料等
悬浮剂	凝胶化剂	季铵化膨润土和水辉石等
活性添加剂	营养成分	明胶、蛋白质、维生素等

硝化纤维素有涂料用(含氮量11.5%～12.2%)和赛璐珞用(含氮量10.8%～11.30%)。

表 6-4-3 市售硝化纤维素的等级

美国分类	欧洲分类	我国分类	含氮量/%	溶解度
RS	E	涂料用	11.8～12.2	酯类、酮类、乙二醇醚、醇－酯混合物
AS	M		11.3～11.7	低相对分子质量醇和酯类，含少量酯的乙醇
SS	A	赛璐珞用	10.9～11.2	醇类

RS级硝化纤维素适用于以酯类(如乙酸乙酯和丁酯)、碳氢化合物(如石脑油或甲苯)、酮类(如丙酮或甲基乙基酮)、乙二醇醚(如二乙醇单甲基醚)作为溶剂的指甲油。其中RS1/2s(落球法测定的粘度)和RS1/4s等级的硝化纤维素较常用。RS1/2s/RS1/4s复配使用的比例范围为1：1～2.5：1。指甲油使用硝化纤维素要求水的残留量由一般质量分数为5%降至质量分数为2%－3%或更低，酸的残留量也要求较低。

硝化纤维素的优点是能在指甲表面产生粘着性好的光亮、韧性硬膜、涂膜快干、透明，有良好可涂刷性，不倾向形成纤维质，有很好的流平性，可透过水气，无毒，与其他成膜剂相比，成本较低。其缺点是易燃，属危险品，如残留酸含量高，与铁、青铜、铜和某些颜料反应，引起退色或降解，配制好的溶液，久置会降解，粘度下降。另外，硝化纤维素膜较硬，需要添加树脂和增塑料改性。

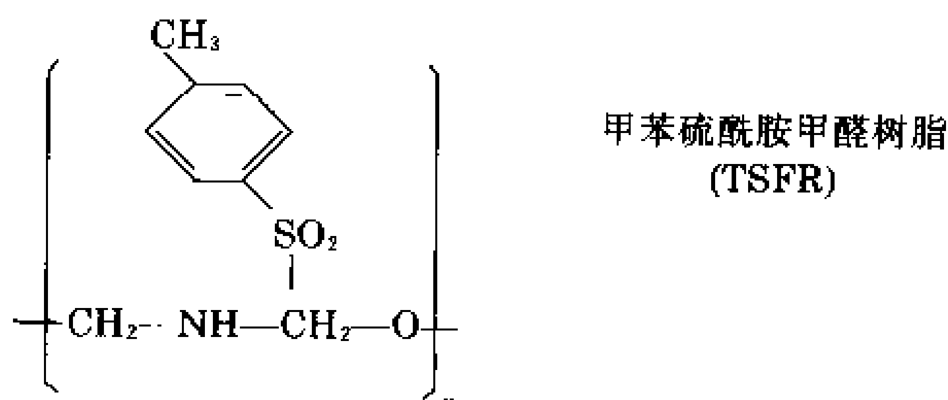
其他取代硝化纤维素作为主要成膜剂的聚合物种类很多，但从性能和成本综合考虑，至今硝化纤维素仍是最佳的选择。用作成膜剂的其他聚合物如表6－4－4所示。

表 6-4-4 指甲用的成膜剂[1,8]

乙酸异丁酸纤维素	乙酸丙酸纤维素
甲基丙烯酸酯和硝化纤维素	乙酸纤维素
乙基纤维素和硝化纤维素	聚丙烯酸和聚乙胺与聚环氧化物交联共聚物
硝化淀粉和聚乙烯乙酸酯	硅氧烷基酯－丙烯酸－甲基丙烯酸共聚物
聚乙烯乙酸酯和硝化纤维素	聚乙烯缩丁醛
烷基乙烯醚－马来酸酐共聚物	丙烯酰胺－甲基丙烯酸丁酯－丙烯酸乙酯共聚物
甲基或乙基甲基丙烯酸酯和丙基或丁基甲基丙烯酸酯	

(2) 辅助成膜树脂

如上所述，指甲油中添加辅助成膜树脂有助于克服硝化纤维素的缺点。最常用辅助成膜树脂是甲苯磺酰胺甲醛树脂(商品名Santolite MHP)，可改善涂膜硬度，增加膜光泽。这种树脂有如下结构式：



市售的TSFR有两种类型：Santolite MHP为固体，所成的膜较硬;Santolite MS 质量分数为80％的呈液体状，所成的膜较柔软。TSFR与硝化纤维素配伍，产生无色透明的膜，较纯硝化纤维素柔软，韧性增加，与指甲粘着性改善。TSFR对光有一定稳定性，可溶于大多数硝化纤维素的溶剂，相应的稀释剂也可应用，给配方带来较大的方便。

由于TSFR可能含有残留的甲醛，有文献报道过TSFR引起致敏作用，但美国化妆品原料评论报告认为TSFR不会引起过敏，无光致敏作用和刺激作用。现今，仍在指甲油中较广泛的使用。

除TSFR外，可用作辅助成膜剂的还包括：琺玛树脂、山达脂、玷玔型树脂、松香和松香酯、松香甘油酯、甲基丙烯酸已酯－甲基丙烯酸甲酯共聚物、丙烯酸酯低聚物、聚四氢呋喃和聚酰胺等。

(3) 增塑剂

硝化纤维素膜很脆，尽管添加辅助成膜剂改进其性能，还不能到指甲油所要求的柔软性和韧性。增塑剂的作用是增加指甲油成膜柔韧性。

理想的增塑剂应具备如下要求：

① 必须以任何比例与溶剂、硝化纤维素和树脂组成的体系相混溶。

② 对皮肤无毒性，无致敏作用。

③ 使制品成膜后赋有柔韧性和较好粘着性。

④ 挥发性低。

⑤ 不会引起产品变色，有较好的耐光性。

⑥ 稳定，无气味，或有愉快的气味。

指甲油使用的增塑剂有两类：一类溶剂型增塑剂，其本身既是硝化纤维素的溶剂，也是增塑剂，主要包括低相对分子质量的、有较高沸点和低挥发性的酯类，如邻苯二甲酸二丁酯、二辛酯和二乙酯，三甲苯基磷酸酯，乙酰基三乙基柠檬酸酯等，这类是真正的增塑剂;另一类是非溶剂型的增塑剂，有时也称软化剂，非溶剂型增塑剂不与硝化纤维配伍，如无溶剂型增塑剂一起使用，溶剂蒸发后会呈液滴状分离出来，但若与溶剂型增塑剂配伍使用，可进一步增加膜的柔韧性。非溶剂型增塑剂主要包括蓖麻油和樟脑。增塑剂的用量一般为硝化纤维素干基质量分数的25％～50％。

2. 溶剂

指甲油中溶剂的作用是溶解硝化纤维素、树脂和增塑剂，调整粘度使之具有适当使用性能，并具有适度的挥发速度。溶剂的选择和复配直接影响到指甲油的质量和使用性能。如果干燥的速度过快，会发生针孔现象(Pinholing)，残留痕迹而破坏涂膜的装饰性；如果溶剂的蒸发潜热太大，会引起涂膜变"模糊"的浊化现象，影响膜的光泽和美观；如果各种溶剂的配伍不好，会引起表示呈"橙皮"状(Orangl peel)。一般指甲油的溶剂体系都是多种溶剂的复配体系。

溶剂的一般特性，包括溶解能力、沸点、蒸发速度、闪点、可燃性、化学稳定性、颜色、气味和毒性等。

按照溶解能力，对于某种物质而言，溶剂可分为真溶剂、潜溶剂(Latent solvent)和稀释剂(Diluent)。

(1) 真溶剂

真溶剂是指单独使用该溶剂时对某物具有真正溶解作用的溶剂。按溶剂沸点的高低，真溶剂可分成三类:

① 低沸点溶剂　沸点在100°C以下，如丙酮、乙酸乙酯和丁酮等。这类蒸发速度快，其硝化纤维素溶液粘度较低。皮膜干燥后，容易"发霜"变浊。

② 中沸点溶剂　沸点在100～150°C，如乙酸丁酯、二甘醇单甲醚和二甘醇单乙醚等。流展性好，其硝化纤维素溶液粘度较高，能抑制"发霜"变混现象。乙酸丁酯是最常用溶剂。

③ 高沸点溶剂　沸点在150°C以上，如乙二醇一乙醚(溶纤剂)、乙酸溶纤剂(C_2H_5O-$CH_2CH_2COOCH_3$)、乙二醇二丁醚(丁基溶纤剂)和一些溶剂型增塑剂。这类溶剂配制的硝化纤维溶液粘度高，不易干、流展性较差，涂膜光泽好，密着性高，不会引起"发霜"变浊。

一般说来，沸点高低反映溶剂的蒸发速度。在指甲油使用时在人体温度37°C左右，溶剂蒸发速度与沸点有时不完全一致，蒸发速度与一些因素有关，如比热容、蒸发潜热、相对分子质量和缔合程度等。为了比较近似的相对挥发性，一般以乙醚或乙酸丁酯作为标准，如乙醚挥发系数定为1，在相同的条件下，相同体积的溶剂完全挥发所需时间与乙醚完全挥发所需时间之比称为相对挥发系数。一些常用溶剂的挥发系数见表6－4－5。

(2) 潜溶剂

潜溶剂也称助溶剂，对某种物质无直接溶解作用，但在某种溶剂存在下，具有促进该物质溶解的作用，如乙酸乙酯溶解硝化纤维素时，溶解速度缓慢，当加入乙醇时，可促进其溶解作用，但乙醇对硝化纤维素无直接溶解作用。常用的潜溶剂包括乙醇和丁醇。

(3) 稀释剂

对某种物质并无溶解能力和促进溶解的能力，但在溶剂存在下，可掺入溶液中，而不致使溶质沉淀出来，这类溶剂称为稀释剂，如硝化纤维素的乙酸乙酯溶液，加入甲苯后可降低其粘度。稀释剂的作用是稀释溶液，调节粘度，调整使用感、降低成本。常用的稀释剂包括甲苯和二甲苯等。

3. 着色剂

指甲油所用的着色剂主要为一些不溶性的色淀，产生不透明、美丽的色调，常添加二氧化钛增加乳白感，添加珠光颜料增强光泽。一些早期曾使用过的染料，如洋红A(Carmo-

表 6-4-5　一些溶剂的挥发系数(以标准体积乙醚蒸发速度为标准,其挥发系数=1)

溶　剂	挥发系数(约值)	沸点范围/℃
乙醚(相对密度0.72)	1.0	34~35
石油醚(40~60℃)	1.3	40~60
乙酸甲酯	2.0	56~59
丙酮	2.1	55~56
石油醚(60~80℃)	2.5	60~80
环己烷	4.2	81
乙酸乙酯	4.8	74~79
甲基乙基酮	5.0	79
四氯化碳	6.0	77
乙醇	9.0	78
乙酸正丁酯	12.8	124~128
乙酸戊酯	13.0	137~142
混合二甲苯	13.4	138
异丙醇	22.0	80
正丁醇	34.0	115~118
二乙二醇单甲醚	35.0	134
二乙二醇单乙醚	45.0	135
乳酸乙酯	90.0	150~160

isineA)和罗丹明B(RhodamineB)现已不用,这些染料会污染指甲周围的皮肤,较难清洗干净。

指甲油所用的着色剂必须符合各国有关的法规,市售指甲油较常用的颜料如表6-4-6所示。

表 6-4-6　指甲油常用颜料

名　称		CI No.
颜料红57	(D&C Red 6)	15850 Na
还原红1	(D&C Red 30)	73360
颜料红4	(D&C Red 36)	12085
颜料红53:1	(D&C Red 9)	15585:1
颜料红57	(D&C Red 7)	15850:1
食品黄4	(FD&C Yellow 5)	19140
食品黄3	(FD&C Yellow 6)	15985

常用的珠光剂包括鸟嘌呤(2-氨基-6-羟嘌呤),氯氧化铋和二氧化钛-云母。

近年来,一些生产颜料的厂家将着色剂制成浓缩浆或以混合好的、含硝化纤维和树脂的着色剂碎片出售,这只需添加溶剂和稀释剂即可配制出指甲油。

4. 悬浮剂

为了防止颜料的沉淀,需要添加悬浮剂增加指甲油的稳定性和调节其触变性。最常

用的悬浮剂是季铵化的粘土类，这类预处理过的胶态粘土，如苄基双甲基氢化牛油脂基季铵化蒙脱土(Benton 27)、双甲基双十八烷基季铵化膨润土(Benton 34)和双甲基双十八烷基化水辉石(Benton 38)。根据配方的不同要求，悬浮剂用量质量分数为0.5%～2%。

(三) 配方实例

近年来，国外一些颜料生产厂把颜料、硝化纤维素、树脂和增塑剂等预制成干片或浓缩浆液出售，一些溶剂混合物也配套出售。指甲油生产厂家可成套购买，进行稀释混合，甚至可购到现成指甲油桶装原料，在厂里加工和灌装，较少厂家自己从原料开始制造指甲油。

配方6-4-16　　指甲油基质[2](质量分数/%)

	1	2
硝化纤维素(1/2s)	18.28	10
甲苯磺酰胺甲醛树脂(Santolite MS80)	6.43	-
甲苯磺酰胺甲醛树脂(Santolite MHP)	—	10
增塑剂(Santicizer 8或160)	—	5
邻苯二甲酸二丁酯	2.15	—
樟脑	1.88	—
乙酸乙酯	6.45	20
乙酸丁酯	25.42	15
乙醇		5
异丙醇	9.83	—
甲苯	29.56	35

配方6-4-17　　指甲油之一(质量分数/%)

硝化纤维素(1/2s)	14.00	邻苯二甲酸二丁酯	4.00
异丙醇	4.30	双甲基双十八烷基季铵化水辉石(Benton 38)	1.00
甲苯磺酰胺甲醛树脂(Santolite MHP)	9.00	着色颜料(D&C Red No.6 Ba Lake)	0.08
乙酸乙酯	11.00	二氧化钛	0.75
乙酸丁酯	25.00	氧化铁	0.15
甲苯	30.72		

配方6-4-18　　指甲油之二[1](质量分数/%)

硝化纤维素	15.00	乙酸丁酯	22.00
甲苯磺酰胺甲醛树脂(Santolite MHP)	8.00	甲苯	35.00
		膨润土	1.00
异丙醇	4.50	樟脑	3.00
乙酸乙酯	11.00	着色剂	0.50

除一般指甲油外，还有一些底层指甲油和上层指甲油。这两种指甲油的成分和功能略有差别。底层指甲油一般含有较大量的树脂，以增加附着性，比一般指甲油干燥速度快，形成的膜较硬，作打底用。上层指甲油一般为透明的，涂于已着色的底膜上，增加膜的

厚度、耐磨性、耐候性和光泽。上层指甲油含有较多硝化纤维素和增塑剂，树脂含量较一般指甲油低，稀释剂含量较高，蒸发较快。

配方6－4－19　　指甲油基质[2](质量分数/%)

	底层基质	透明基质	上层基质
硝化纤维素(1/2s)	10	15	16
甲苯磺酰胺甲醛树脂(santolite)	10	7.5	4
邻二甲酸二丁酯	2	3.75	5
乙酸丁酯	—	29.35	10
乙酸乙酯	34	—	10
乙醇	5	6.4	10
丁醇	—	1.1	—
甲苯	39	36.9	45

七、其他指甲用化妆品

(一) 指甲油清除剂

指甲油清除剂(Enamel remover)是用于清除指甲上陈旧的涂层，以便重新装饰指甲。指甲油清除剂主要组分是硝化纤维素溶剂的混合物，如丙酮、乙酸戊酯或乙酸乙酯。为了防止溶剂对指甲的过分干燥作用，添加少量脂肪类物质，如蓖麻油、硬脂酸丁酯或邻苯二甲酸二丁酯、脂肪醇或皂基。

近年来，有人提出使用γ－戊内酯(GVL)质量分数为50%水溶液用作指甲油清除剂。γ－戊内酯无色、无臭的溶剂，与水以任何比例相混溶。γ－丁内酯也有相同的性质，不会刺激皮肤，不会沾污皮肤。

另一种类型指甲油清除剂称为不会沾污的指甲油清除剂(Non－smearing remover)，其作用是即可除去指面上的指甲油膜，又不会沾污指甲和邻近的皮肤，这样指甲油清除剂实质上是水和水溶性溶剂(如乙酸乙酯和丙酮等)的混合物，水含量质量分数约为8%～9%。

膏霜型指甲油清除剂由高沸点的溶剂和以羊毛脂或其他润肤剂膏体组成。也有含溶剂微囊棒状的指甲油清除剂。

配方6－4－20　　指甲油清除剂[2](质量分数/%)

硬脂酸丁酯	5.0	丙酮	85.0
二乙二醇单乙醚	10.0		

(二) 塑料指甲

塑料指甲(Plastic fingernails)是用于改善受损伤或较短粗指甲外观的，在指甲表面形成一层塑料指甲。塑料指甲是含有聚合物单体、颜料、填充剂、珠光剂的浆液，在催化剂和聚合作用促进剂的作用下，在指甲表面上，聚合物单体聚合或共聚，形成一层质地较硬的聚合物薄层，覆盖在裸露的甲床和周围皮肤上，形成类指甲的保护层。

塑料指甲最常用的单体是甲基丙烯酸甲酯，其它聚合物，如聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚异丁烯和乙酸纤维素也可应用。塑料指甲制品一般为双剂型。一剂为固体组分：固体树脂、填充剂和催化剂；另一剂为液体组分：聚合物单体、交联剂和促进剂等。使用时按一定比例混合，涂于指甲表面，发生聚合或共聚反应后，形成薄膜。

配方6-4-21　　不沾污皮肤指甲油清除剂[5](质量分数/%)

	1	2	3	4
乙酸乙酯	20	15	15	—
丙酮	66	80	75	90
乙酸丁酯	5	—	5	—
白矿油或羊毛脂衍生物	1	—	—	—
香精、着色剂	适量	适量	适量	适量
去离子水	8	5	5	10

配方6-4-22　　膏状指甲油清除剂[2](质量分数/%)

硬脂酸	9.5	硬脂酸丁酯	5.0
三乙醇胺	3.5	二甘醇一乙醚(Carbitol)	5.0
白矿油	10.0	去离子水	17.0
乙酸丁酯	50.0		

常用的催化剂为过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰。添加质量分数为1%～10%磷酸三苯酯、磷酸三辛酯、邻苯二甲酸二甲酯、二乙酯和二丁酯作增塑剂。使用二氧化硅、硅酸铝、云母和金属氧化物作填充剂，用量可高达质量分数为25%的固体组分。颜料和珠光剂用量质量分数约为0.1%。

配方6-4-23　　塑料指甲制品[2](质量分数/%)

固体组分	聚(甲基丙烯酸甲酯)，粒状	75
	硅酸铝(填充剂)	23
	过氧化苯甲酰(催化剂)	2
液体组分	甲基丙烯酸甲酯(单体)	83
	月桂基丙烯酸酯	15
	二乙基苯胺	2

用法：将1.8份质量的固体组分与1份质量的液体组分混合，在室温下15～20min内聚合成硬塑料质的物质。

(三) 指甲修补剂

指甲修补剂(Nail mending compositions)是由粘合剂、补强纤维材料和溶剂组成的混合物。粘合剂和补强纤维材料在受损指甲破裂部分形成强的结合膜，以改善指甲外观和防止指甲进一步受损。溶剂的作用是使粘合剂形成具有合适粘度的制品，方便涂抹和使用。

指甲修补剂的组成中所用的成膜剂和溶剂与指甲油相近，此外，还需要添加尼龙短纤维[1.5mm长，相当1.5～5但尼尔(denier)的纤度]补强。使用时一般纵横交错，相互垂直方向相间地涂4次，每次干燥后涂下一次，在最后一次涂后1h才可上指甲油。

配方6-4-24　　　　指甲修补剂[2](质量分数/%)

硝化纤维素	10.3	尼龙纤维	0.5
芳香基磺酰胺甲醛树脂	4.1	乙酸乙酯	46.2
二氧化硅	2.0	乙酸丁酯	5.1
邻苯二甲酸二丁酯	0.5	甲苯	31.3

参考文献

〔1〕 Knowlton, J. et al, Handbook of Cosmetic Science and Technology, Elsevier Advanced Technology, Oxiford, 1993,pp. 149～153

〔2〕 Wilkinson, J.B. eds, Manicure Preparations, in Harry's Cosmeticology, 7th, Chemical Publishing Company, Inc., New York, 1982 pp.363～393

〔3〕 Eaton, A. et al, Cosmetic Make up and Manicure－The Art and the Science, Longman Science & Technical, 1988, pp.155～179

〔4〕 Wing,H.J., Nail Preparation, in The Chemistry and Manufacture of Cosmetics, Vol.4, de Navarre, M.G. eds, Continent Press, 1975, pp.983～1010

〔5〕 Viola, L.J., Fingernail Elongators and A ccessory Preparations, in Cosmetics Science and Technology, Vol.2, Blalsom, M.s. et al eds, John wiley & son, Inc., 1972, pp.521～580

〔6〕 Makeup Formuary, Cosmetics & Toiletries, Vol.104,No.7,67～101(1989)

〔7〕 Wimmer, E.P. et al The History of Nail Polish, Cosmetics & Toiletries, Vol.107 No.9,115～120(1992)

〔8〕 Remz, H.M. Polymers and Thickners in Nail－Care Products, Cosmetics & Toiletries, Vol,103, No.12,70～82(1988)

第七篇 化妆品生产设备和生产管理

在发达国家里，化妆品的使用不论男女老幼已相当普遍，人均年消费达50～70美元。国际市场总销售额达450～500亿美元。在60和70年代国外化妆品工业得到较高速度的发展，进入80年代后，增长趋势逐渐减慢。化妆品和洗涤用品工业已在化学工业中占有一定的比重，在国外，一般占化学工业生产产值的5%～7%，个别国家如法国占11%。在这个过程中，化妆品工业的生产设备和生产管理也由作坊式的生产转向较大规模的自动和半自动化的生产。

80年代初开始，我国化妆品工业开始以较快的速度发展。1985年销售额为6亿元人民币，到1993年增至90亿元，1995年销售额可达110亿元。年销售额在一亿元人民币以上的约有20家。在近10年期间，我国一些大的化妆品生产厂家的生产设备和生产管理已逐步向国外先进水平靠近。一般的均质乳化机、液体膏体灌装机、粉饼机等国内已批量生产。

化妆品市场竞争是激烈的，要生产出优质、受消费者欢迎的产品是较复杂的问题，因为化妆品与其他化工产品不同，一般化工产品主要化学组成符合产品规格，即可出售，对外观、包装、使用性能等方面是不很重视的；而化妆品的质量要求较复杂，它包括化学组成、物理和化学性(如粘度和pH值等)、感观特性(如气味、味道、外观、触变性和光泽等)、微生物污染程度、稳定性和安全性等。要生产出优质的化妆品必须具备如下的条件：优质的原料、合理的配方、先进的生产设备、良好的生产管理和质量监控体系、精美和实用的容器或包装等，此外，还需考虑到环境保护和生产成本等问题。本书一至六篇已讨论了化妆品原料和各类产品的配方原理，本篇着重讨论化妆品生产设备和生产管理。

第一章　化妆品生产设备

化妆品化工属于精细化工范畴。精细化工产品的特点是具有特定功能，大量采用复配技术，小批量，多品种，技术密集和附加价值高。这些特点在化妆品中的体现更为突出。化妆品制造方法大半是采用稠和加工的方法，化学反应很少(如硬脂酸皂型乳化剂的生成、聚合物单体的聚合等)，因此，可以说，化妆品制造厂所具备的加工技术的好坏很大程度上决定化妆品的质量稳定性及其各个品种的特性。

化妆品的品种和剂型变化较大，同一类或同一用途的产品，常常有不同的剂型。随着剂型不同，生产设备也随之而异。一般化工厂，设备安装和调试完成后，连续生产某种固定产品，而化妆品厂是极少只生产单一产品的。化妆品生产是典型的多品种少批量的生产方式，大多数是用手工和间歇分批的方式进行灌装，其每批数量可从数公斤到数吨，所用各类生产设备，既有适用于小批量生产的小型设备，也有适用于大规模现代化生产的半自动或全自动的高效率设备。化妆品生产设备在某些方面的要求，如高温和高压不及一般化工生产设备，但某些方面的要求又较高。化妆品生产设备应具备如下特点：适应小批量、多品种的生产特点，能满足卫生和安全方面的要求，设备必须易于拆卸清洗，不易受污染。它所用的大多数设备是由不锈钢材料制成的。

化妆品的生产工艺可按单元操作进行分类：粉碎、研磨、粉末制品混合、乳化和分散、分离和分级、物料输送、加热和冷却、灭菌和消毒、产品的成型和包装、容器的清洗等。一般而言，每一种化妆品生产都需要经过两种以上的单元操作，而其所需要的设备，则随产量及操作需要来决定其大小和规格。

第一节　各种化妆品生产设备简介

化妆品生产设备大体可分为产品的制造设备和成型充填包装设备两大类。按照生产工艺的类同性，化妆品生产过程可分为6类：膏霜和乳液、带粉体的膏霜和乳液、化妆水类、固体粉末制品、唇膏类棒状制品和气雾剂制品。表7－1－1列出各种化妆品生产设备和应用。

表 7-1-1　　各种化妆品生产设备及其应用

单元操作	生产设备	应用					
		乳液、膏霜	含粉的乳液、膏霜	化妆水类制品	固态粉末制品	唇膏类棒状制品	气雾剂制品
粉　碎	各类粉碎机				○		
粉体混合	V型混合器 螺旋式锥型混合器 双锥型混合器 螺旋带式混合器 球磨机		○		○	○	

续表

单元操作	生产设备	应用					
		乳液、膏霜	含粉的乳液、膏霜	化妆水类制品	固态粉末制品	唇膏类棒状制品	气雾剂制品
溶解	各类搅拌设备	○	○	○		○	○
乳化和分散	各类搅拌设备	○	○			○	○
	真空乳化机						
	胶体磨						
	均浆机						
	砂磨机						
	超声波乳化机						
固/液分离	压滤机			○			○
	叶滤器						
	真空连续过滤机						
固体粉末分级	电磁振动筛		○		○	○	
	空气流粉末分离器						
物料输送	隔膜泵	○	○				
	不锈钢离心泵			○			○
热交换	蒸汽夹层锅	○	○			○	
	冷冻浴(低于0°C)			○			
灭菌、消毒	紫外线消毒器		○		○	○	
	环氧乙烷消毒器		○		○	○	
	超滤去菌			○			
灌装	各种灌装机	○	○	○			
	压力灌装机						○
压制	成型机				○	○	
打码和包装	打码机 打包机	○	○	○	○	○	○
计量和验测	各种计量检测设备	○	○	○	○	○	○

在上述的各种单元操作中，混合单元操作是最重要的。广义来说，溶液是分子或离子水平的混合物，膏霜和乳液也是某一颗粒度水平的混合物，因而，混合、分散和乳化等单元操作使用的设备有部分是相通的。

第二节　粉体的混合

粉体的混合是通过搅拌、振荡或其它方法使两种或两种以上的固体粉末完全混合成均匀状态。从表面看来，固体粉末的混合是一个简单的过程，但实际上要达到完全的混合是不可能的，只能达到某种可接受的混合程度。

显然，混合后体系的不均匀程度与混合设备的效率和构成混合物组成的物理性质有关。对于完全可混溶的液体，在分子或离子水平上是均匀的；而对于粉末混合物来说，均匀

度只限于混合物粉末颗粒大小的水平。当考查混合物的混合程度时，提出核查尺度(Scale of scrutiny)，即被考查混合物的尺度大小(可以是颗粒数、质量或面积)，也就是说在核查混合物的均匀性时，取样的量不同，测得的均匀度不同。在某一可接受的核查尺度时，完美的混合是意味着从混合物中取出该核查尺度的样品，其组成相同或接近整个混合物的组成。实际上很少有这样的情况。如果在样品中找到某一给定组分的几率与该组分在整个混合物中的比例是相同时，混合物就达到了随机混合(Random mixing)。随机混合是所有工业混合操作的目的，然而，这样的混合物取出的样品也不是完全一样的，但变化范围较少。如果将核查尺度大大地减小，样品组分的差别就较大。

一、混合机理

混合物组分的粒子之间发生相对的运动才发生组分的混合。现已证实，达到组分间的相对运动有三种基本的机理:

(一) 总体流动(Bulk flow)

总体流动是在浆状物和固体混合时发生的，它包括剪切混合切割、揉捏和转鼓混合等。较大体积的混合物首先分离开，然后，在混合容器另一部分重新分布，这样反复循环，使混合物粒子发生相对运动，达到混合。

(二) 对流混合(Convective mixing)

相邻粒子团由物料某一部分转移到另一部分，在混合物内不断地循环。

(三) 扩散混合(Diffusive mixing)

粒子发生碰撞，偏离直线运动，改变相对位置，发生扩散混合。扩散混合由热运动引起的，在完全相混溶的低粘度的液体这种情况较突出，固体粒子微细时，在表面上发生扩散混合。

实际上，在混合过程中三种机理或多或少的同时存在，对于某一种单元操作来说，可能某一种机理是主要的。

二、影响粉末混合的因素

(一) 粉末粒子的性质和大小

根据粉末粒子的流动特性，粉末可分为自由流动的粉末[Freeflowing powdars，也称为分离粉末(Segregating powders)]和粘结粉末(Cohesive powders)。两者之间实质上的差别是与粉末本身性质有关。自由流动的粉末粒子的移动受邻近粒子的影响很少或不受影响，这类粉末的优点是容易贮存，不结块，生产过程中易从加料斗中流出和产品流动平滑等。它的缺点是在混合时倾向于分离，只有在所有组分的形状、颗粒大小和相对密度相近时，分离倾向才会减少。粘结粉末缺乏流动性，各个粒子粘结在一起，呈团块或聚集体状态移动，这类粉末贮存时容易结块，生产过程中不易从料斗中流出。

粉末料块中，由于各个粒子的颗粒小和质量轻，粒子之间存在范德华力使粒子聚结，重力作用是使粒子下落分离。对于某种粉末，使粒子聚结的范德华力与粒子大小有很大的

关系，而重力与粒子大小无关。在自由流动的粉末中，粒子较大，范德华力(短程作用力)作用较小，在重力作用下粒子较易自由流动。随着粉末粒子粒径变小，粒子之间范德华力增大，使粒子聚结的力大于使粒子分离的重力，粒子便聚结成团。使粉末分离或粘结的基本性质是由粒子大小决定的，并随着粒子大小的变化、粉末的流动性或粘结性发生不断的变化（表7－1－2)。一般来说，这两种类型的粉末的颗粒尺寸界限约为50mm。图7－1－1示出市售的化妆品生产常用的粉体颗粒大小。从图7－1－1中可看出，化妆品用大部分粉体的颗粒较小，都属于粘结粉末。

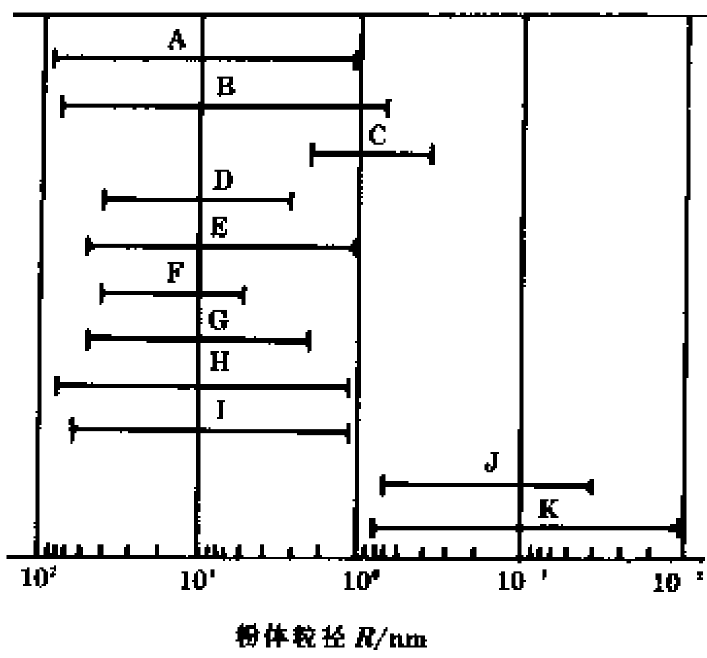


图 7－1－1 一些化妆品常用粉体的粒径范围

A—二氧化钛 B,C—碳酸镁 D—云母

E—硬脂酸锌 F,G,H—二氧化钛覆盖云母

I—滑石粉 J—有机颜料 K—无机颜料

(二) 粉末粒子的大小分布

当粒径大小不同的粒子混合物在振动筛上运动时，粒径小的粒子会通过较大粒子之间的间隙下落，大颗粒向上移动，小颗粒则向下。一般情况下，尽可能使用大小均匀的粉末。如果在极端的情况下，混合物可能不会分离，但十分细的颗粒会粘附在大颗粒的表面，形成覆盖层。

表 7-1-2 粉末粒径大小与粉末性质的关系

粉末粒径大小$R/\mu m$	粉末的性质
>75	强分离性，无粘结性
50～75	可观察到分离性和粘结性
<50	粘结性为主
<10	强粘结性，无分离性

(三) 粉末粒子的形状

颗粒的形状对混合也有影响。球型是最理想状态，但一般很少是球型的粉末，粒子的形状偏离球型越远，混合的阻力就越大。立方型粒子影响可能小，层状或针状影响则较大。形状偏离球状可能会使粒子之间存在更多的接触点，增加粒子之间的粘结力。

(四) 粉末粒子的相对密度

粉末粒子的相对密度不同，较重的粒子在搅拌时下沉，较轻的粒子上浮，这会导致粉末的分离。化妆品常用粉末的相对密度差别较大，其典型数据如表7－1－3所示。

表 7-1-3 一些常用化妆品粉体的相对密度

粉 体 材 料	相 对 密 度
硬脂酸镁	1.03
轻质碳酸钙	2.20
气相法二氧化硅	2.20
高岭土	2.60
滑石粉	2.80
二氧化钛	4.00
氧化锌	5.50

(五) 添加液体的影响

粉类制品大多数配方常需要添加少量的液体。一般情况下，将液体喷洒在不断搅拌的固体粉末中。如将液体添加于自由流动的粉末中。由于粘合力的增加，固体粉末成团后，呈小丸状，形成干壳后，致使进一步粉碎和分散较困难。如果一些粉末组分可溶，另一些组分不溶，液体添加时形成小丸状，小丸表面吸收可溶性的组分，导致体系的不均匀性，只有当小丸完全崩解，充分混合分散后，才能形成均匀的体系。一般工艺过程是将液体喷洒在粉体上，混合后干燥，再过筛，使小丸崩解，可达到较均匀分散的效果。固/液混合问题将在下一节讨论。

三、较理想的混合条件

综合上述影响粉末混合的因素，要达到较满意的混合必须满足下列的条件：

① 根据粉末的性质(分离粉末或粘结粉末)选择合适的混合方法和设备。

② 混合器必须提供合适的剪切力，以确保各个粒子之间运动和对流运动。对流运动可使全部粒子都通过剪切区。

③ 剪切会导致混合物体积扩大，因而，混合器必须有合适的体积容纳这些物料。物料装载过多，混合效率下降，在极端情况下，可能有碍混合均匀。

④ 混合需要合适的时间，由于操作倾向趋于平衡，Lacey用下式表示混合程度M与混合时间t的关系：

$$M=1-e^{-kt}$$

其中：k是与混合器和粉末特性有关的常数。当到达一定时间后，混合程度不再增加，接近平衡。某些易分离成层的粉体混合程度到达最大值后，再增加混合时间，混合程度反而减少。

⑤ 如果混合物自由落下形成锥型粉堆时，这表明粉体混合物易分离，它由混合器卸料时也会引起粉体分离。在评估混合程度时，从混合器内取样和从混合器卸下后物料取样的结果会不同。要达到满意的混合必须在大规模生产时考虑到这个因素。

此外，在包装后，以及运输和贮存过程中也会引起不均匀性。

四、各种粉体混合设备

粉体混合设备可分为两种类型：

(一) 转鼓式混合器

这类混合器是利用粒子下落，位于不同部位的粉体对流和扩散运动，使粉末混合均匀。最常见的转鼓式混合器是Y型(图7－1－2)、V型和双圆锥型转鼓式混合器(图7－1－3)。这类混合器最适用于性质相似(如相对密度和颗粒大小相近)的自由流动的粉体，其优点是可以避免对粒子结构的破坏。

(二) 搅拌式混合器

这类混合器主要利用搅拌器的机械剪切力或气动力产生剪切作用和对流混合作用使粉末分散均匀。这类混合器包括捏和式混合器(图7－1－4和图7－1－5)、推力式(螺旋带)混合器(图7－1－6)、投抛式混合器(图7－1－7)和圆锥型螺旋混合器(图7－1－8)。

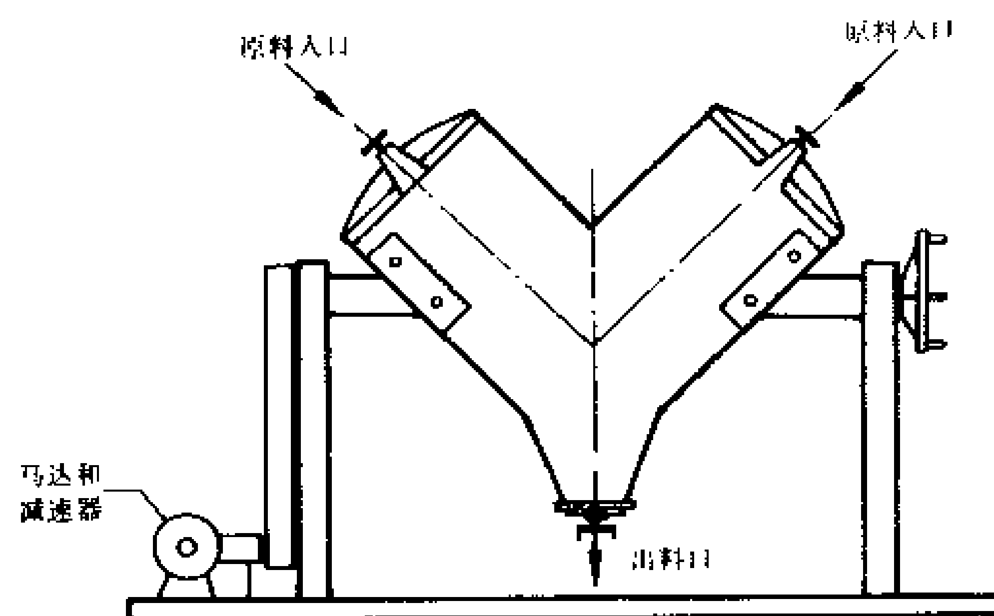


图 7-1-2 Y型转鼓式混合器

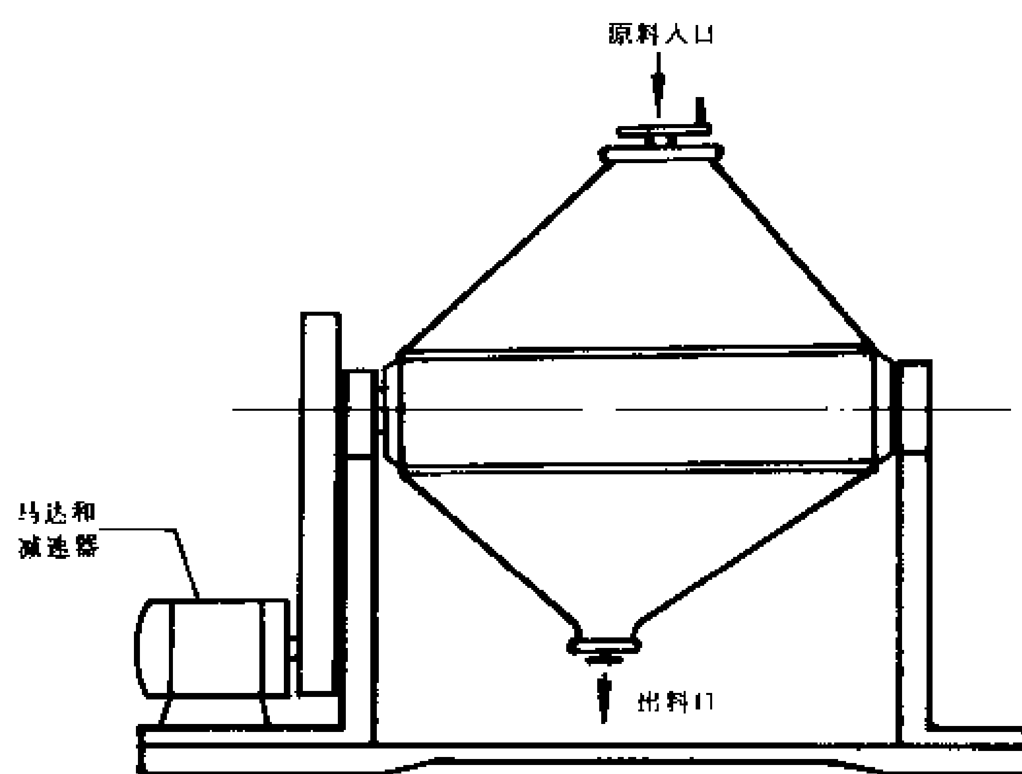


图 7-1-3 双圆锥型转鼓式混合器

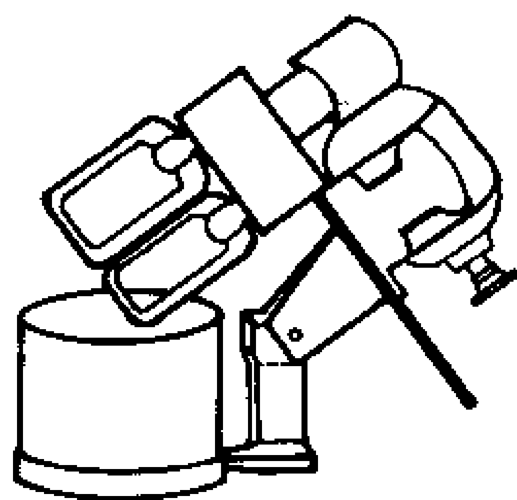


图 7-1-4 立式捏和混合器

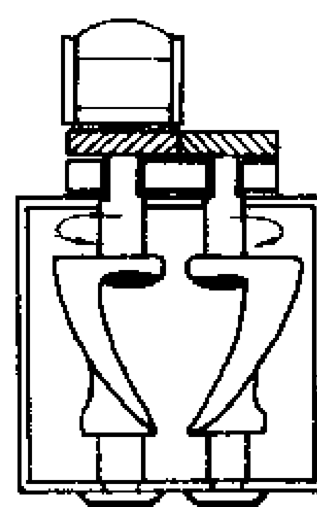


图 7-1-5 卧式捏和混合器

捏和式混合器主要作为粘性或塑性材料的分散，特别适用于需要成粒或压制的粉体混合。最常用的捏和式混合器是有Σ或Z型浆的双轴混合器。它的两轴呈相反方向转动，起着拉和揉的作用。

推力式混合器是利用在混合器槽内转动的螺旋桨式搅拌作用，对粉体进行剪切、提升和下落的运动，使粉体混合。轴转速应低于物料产生离心作用的临界速度。推力式混合器也适用于含有液体和固体粉末体系的分散混合。

投抛式混合器是一种强力混合器，主要利用强力的搅拌来分散粉末。由于强力搅拌，可能容易产生热，添加香精等挥发性物质时会挥发。

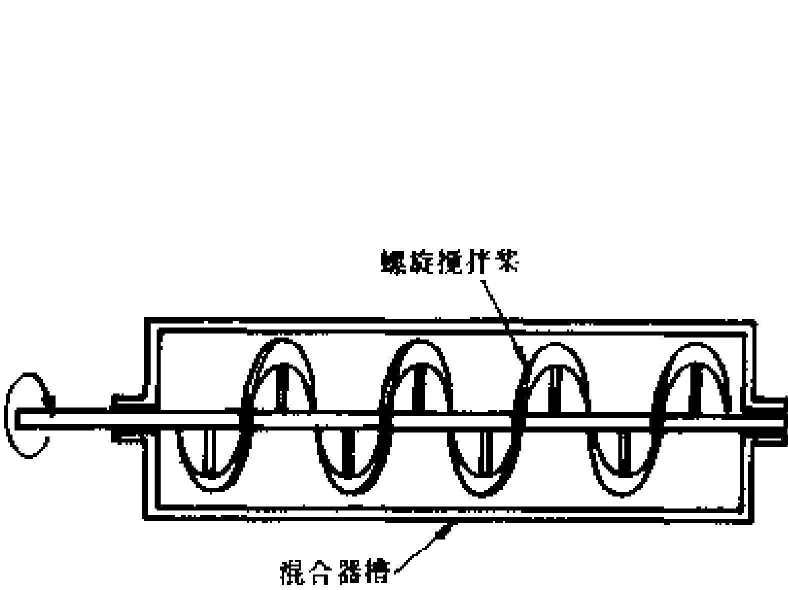


图 7－1－6　螺旋带式混合器平面图

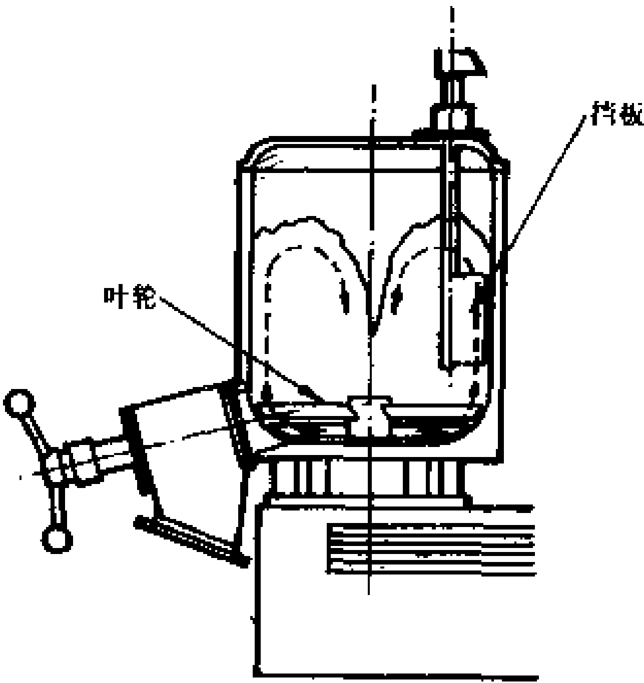


图 7－1－7　投抛式混合器

此外，还有圆锥型螺旋混合器(图7－1－8)和锤式磨(图7－1－9)。锤式磨原来是用作粉碎机械的，它是由装有可自由摆动锤的高速转动辊、筛网、料斗和螺旋输送器所组成。锤的转速60～100m/s，高转速增加锤子与粉末接触的机会，通过不同筛网孔经，控制粒子在磨腔内的停留时间。锤式磨对粉碎50～1500μm脆性粒子很有效，但低于这个粒度范围的，其效率急剧下降。锤式磨转动速度快，在磨腔内形成气流，使粒子—粒子和粒子—壁之间发生较弱的次级冲击作用，这也有利于聚集粉体的分散。

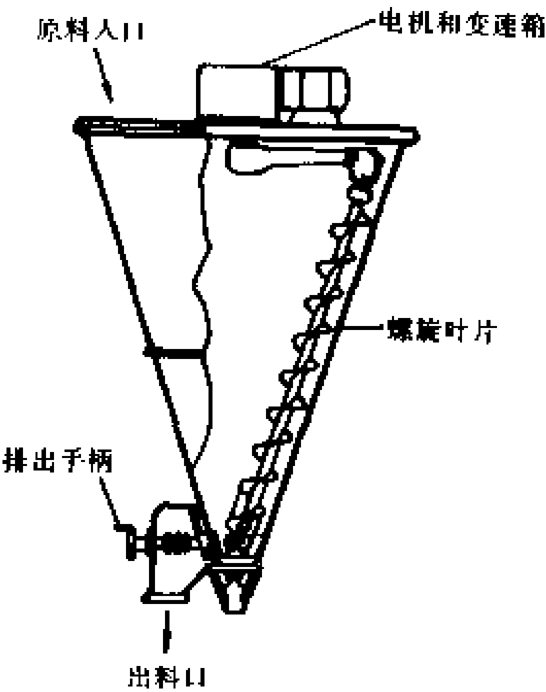


图 7－1－8　圆锥型螺旋混合器

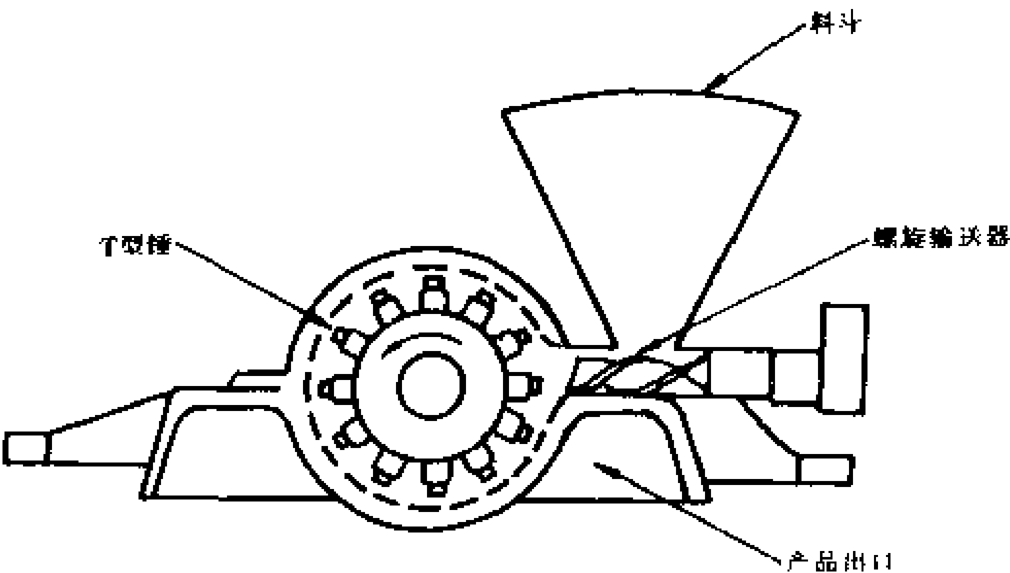


图 7－1－9　锤式磨

第三节　含有液体的混合过程

在大多数情况下，混合过程都含有一些液体组分，含液体质量分数大的混合物具有流体的特性。液态混合较固体混合容易，可选用的设备也较多。但有关液体混合机理的研究还很不完善，还不足以从纯理论基础设计最佳的液体混合设备，一些液体混合的基本原理主要还是从试验—失败的经验中积累起来的经验或半经验的理论。

一、液流和雷诺数

在工业生产过程中，液体在管道或容器中流动，可区分为两种流型：层流(Laminor flow)和湍流[Turbulence，或称涡流(Eddy currents)]。层流是液体分子或液滴流动方向平行于整个液流的流动方向，沿着直线流动。流体中的传质主要是通过相邻流层间的分子扩散进行的(即布朗运动，图7－1－10)。层流的混合作用是不明显的，要完全混合需要较长的时间。随着液流速度的增加，相邻液层的相互作用，液流的液体单元不单纯是平行于液流方向运动，而是存在飘忽不定的运动状态，产生剪切作用，形成湍流。旋涡状湍流使流层间形成传质作用。与其他混合作用比较，湍流混合的速度较快。

当静止的液体慢慢地搅拌时，开始形成层流，但随着流体速度的增加，流型变为湍流，因而，流速是决定流型的重要因素，在描述层流转变为湍流的临界流动速度时，提出了雷诺数Re。Re是量纲为一的特征数，由下式定义：

$$Re=\frac{D^2N\rho}{\eta} \tag{1.1}$$

式中：Re——雷诺数；

D——桨叶直径；

N——桨叶末端速度，r/min；

ρ——液体密度；

η——液体粘度。

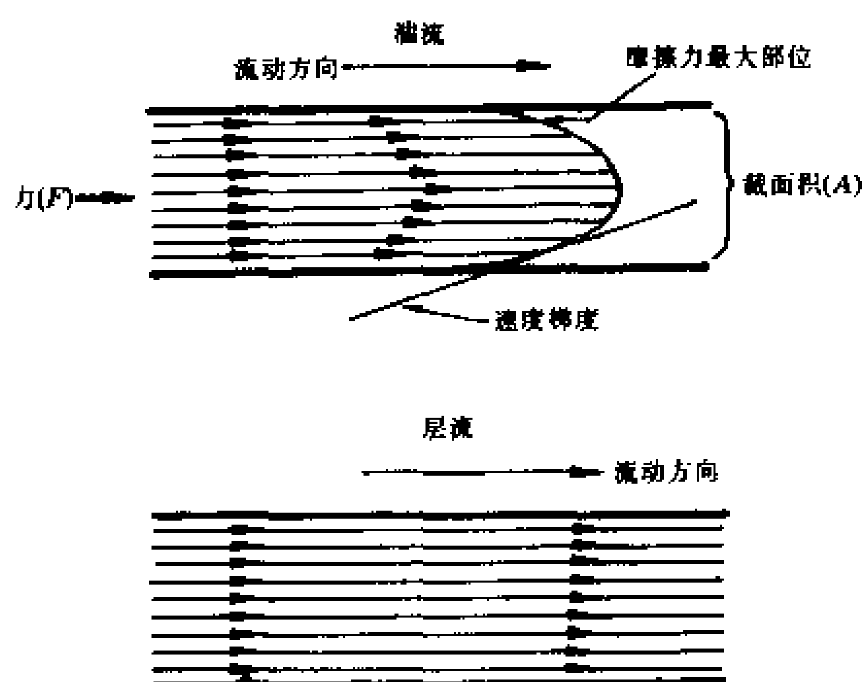


图 7－1－10　层流和湍流示意图

尽管对湍流混合的机理了解较少，但经验表明，在混合罐中雷诺数约2×10^3时，湍流开始形成；$R_e>10^4$时，完全形成湍流。大多数化妆品混合过程也发现类似的结果。在粘度1～10Pa·s(即10～100P)粘度范围的液体，较易形成湍流，多数化妆品混合过程是在这一粘度范围内。对于高粘度的浆液，在混合容器内呈层流，混合较困难。在这种情况下，需要更高效率的剪切力，才可较快地达到均匀混合。湍流混合不仅可提供较快的混合作用，而且可以影响分散作用。

第二篇第七章中已讨论过稳态或慢速移动层流推动力F和速度梯度的关系(第二篇式7.4)：

$$F=\eta A\frac{dv}{dy}$$

式中，A为截面积，dv/dy为流层的速度梯度，η为液体粘度，剪切应力$\tau=F/A$。如上式成立，流速增加，剪切应力增大，这样可将颜料粒子结合成聚集体的键合破坏，或将不混溶的液体分散成液滴。当然，在层流条件下，也会产生剪切应力，但在这样情况下，产生层流的能量主要以热的形式散逸于介质中。

在湍流情况下，能量消耗于无序化过程。产生旋涡大小和强度取决于液体的粘度和作用力F。对于给定粘度的液体，乳液液滴大小或被分散的颜料聚集体分裂成粒子的大小，主要与搅拌器输入的能量、速度梯度和粒子间结合力的性质有关。

对于非牛顿流体(大多数化妆品为非牛顿流体)，上式应作修正如下：

$$F=(\eta_{app})^n A\cdot\frac{dv}{dy} \tag{1.2}$$

式中，η_{app}为表观粘度，n值为0～1之间。这类流体称为假塑性流体。多数化妆品液体表现出假塑性行为，特别是颗粒或液滴直径在1μm或1μm以下的乳液和分散液。假塑性在一定程度上是可逆的，即搅拌停止较长时间后，液体恢复或接近原来的粘度。有关流体的流变性可详见第二篇第七章有关部分。

二、液体混合设备

在液体混合时，一般存在有三种混合机理：整体流动、湍流扩散和分子扩散。随着粘度的增加，建立湍流变得更困难，湍流和分子扩散作用显得较为次要。因而，根据湍流是否占优势，液体混合设备可分成两类：层流剪切/分配式混合器和湍流混合器。

生产规模液体混合，要达到较高的效率，都需要生产湍流。在容器中液体流动型式对混合效率是有着重要的影响。

(一) 液体的流动型式

在混合容器中，液体流动型式可分为三种主要类型。

1. 切向流动(Tangential flow)

在切向流动时，液体平行于桨叶运动方向流动，除桨叶末端外，很少液体垂直于桨叶运动方向流动［图7－1－11(a)］。在低速运行的桨型混合器中可观察到切向流动，或在粘度足够高时，没有离心方向的液流，也属这类情况。除了低粘度可混溶的液体外，这类的流动型式在化妆品和洗涤用品制造过程中应用较少，它的混合效率较低。

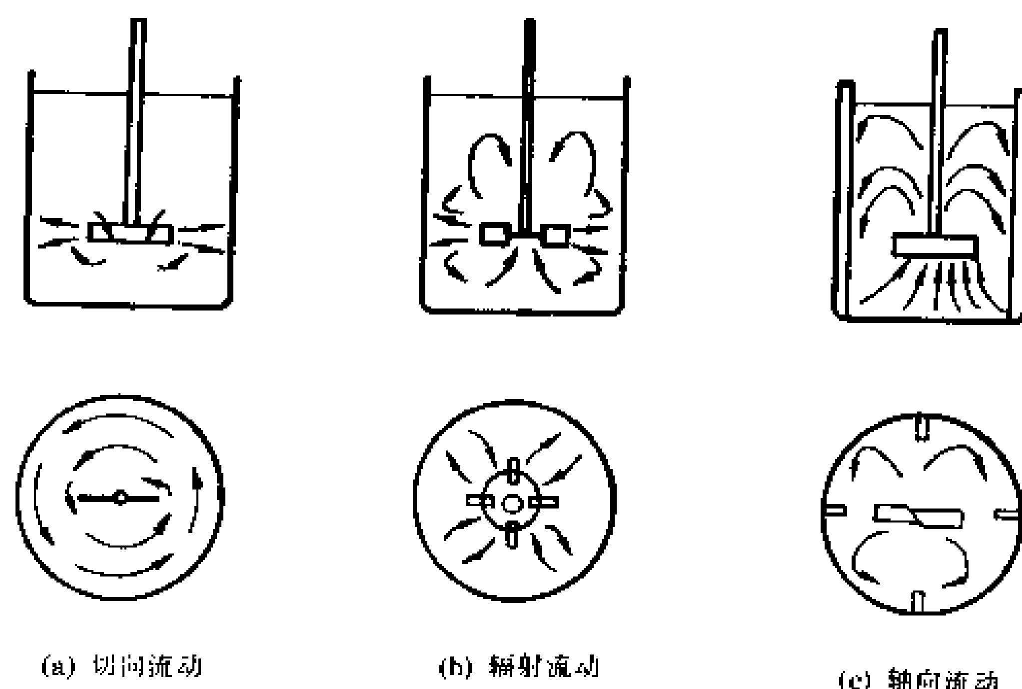


图 7－1－11 在混合容器中液体流动三种型式

2. 辐射流动(Radial flow)

在辐射流动时，由于离心力的作用，液体由桨叶往外排料，形成辐射型的液流[图7－1－11(b)]。如果运动的液体碰到容器壁，液流分成两股，返回桨叶，引起湍流和混合。辐射流动遇到容器壁产生一些轴向流动，轴向流动的程度与桨叶的速度有关。

3. 轴向流动(Axial flow)

在轴向流动时，液流方向平行于转动轴。叶轮或螺旋桨叶的设计和安装，使液体沿轴的方向运动，流动方向可由容器顶部至底部，或由底部至顶部[图7－1－11(c)]。轴向流动是一种较重要的流动型式，它是化妆品和洗涤用品工业中混合效率最高的一种优选流动型式，但实际上要获得和保持这种流动型式较困难，容器周边有挡板存在有助于轴向流动的形成。

在实际生产过程中，任何一个混合设备的流动型式都是这三种流动型式的组合，在不同情况下，各种流动型式的贡献有所不同。如果轴向流动不存在或占比例较少，产生层流，例如在互相不混溶液体混合时，常出现层流。在任何混合设备中，搅拌混合时所形成的流动型式与容器的大小和形状，所用的桨叶或混合器件的速度、形状和类型有关。特别应注意到，实验室试验或小规模试验成功的混合设备，按比例放大时情况可能差别较大，必须通过实践加以验证。

(二) 低或中等粘度液体的混合

1. 低或中等粘度液体的流动特性

低或中等粘度液体混合最常用的设备是在搅拌容器中，通过搅拌桨叶产生强迫对流作用使液体混合。容器内液体运动必须足够的强烈，以维持湍流的形成。由于在生产规模条件下，要在整个液相都均匀地产生湍流是不可能的，液体必须在容器内连续循环，使液流都能通过湍流区。在混合时需要考虑的两个因素有：湍流形成的程度和液相循环的速度。

在液体混合罐内，液体的运动主要是由机械动力搅拌桨产生的。有两种类型的搅拌桨：轮盘叶片型和涡轮型。轮盘叶片型搅拌桨[图7－1－12(d)]主要是利用轮盘转动产生

剪切应力将动量由桨叶传给液体。当桨叶转动时、桨叶相邻的液层随桨叶转动。液层间粘性阻力使邻近液层也随着转动，直至容器内全部液相都转动。为了达到充分的混合，体系需要在较高雷诺数下运行，才显出较高的剪切作用。这种类型的搅拌桨适用于乳化过程。

较常用的搅拌桨是涡轮型(或螺旋桨型)，这类搅拌桨是通过桨叶运动，对液体产生压力，将动量传递给液体。这类桨叶包括船桨叶型、涡轮型和螺旋桨型[图7－1－12(a)，(b)和(c)]。这类桨叶运动时，对前面的液体产生压力，驱使这部分液体向周围转移。此外，桨叶后面的压力减小，将周围的液体带入该处，这样在桨叶周围，特别是桨叶的末端产生湍流的旋涡。这样的湍流是局部的，作用也有限。当桨叶转速增加，对液体的离心作用力增加，使液流远离桨叶周围，其他部分被转移过来，进一步产生湍流。随着与桨叶的距离变远、流动液体与周围液体动量的交换，使流体速度下降。因而流型和混合效率随液流的粘度与流动特性、桨叶与容器的设计、桨叶的转动速度有关。

2. 低或中等粘度液体混合使用的桨叶

(1) 桨叶型混合设备

这类设备是简单和便宜的设备，但效率不高，只适用于低粘度液体。桨叶型混合设备[图7－1－11(a)]主要产生切向流动，安装在混合罐的中心，它有较大的桨叶直径。

(2) 涡轮型混合设备

这类混合设备是化妆品工业最常用的搅拌设备，适用于较广的粘度和相对密度范围。对于低粘度液体，有时使用平的桨叶[图7－1－12(a)和(c)]。对于很粘的液体，可使用与转动方向相反的方向弯曲的桨叶[图7－1－12(c)]，这样可减少起动的力矩，使桨叶更好地将能量传给液体。

(3) 螺旋桨型混合设备

这类混合设备主要限于低粘度液体使用。与船用螺旋桨相似，螺旋桨叶的角度沿着轴心至桨叶末端的距离变化。通常由3或4片叶片组成，一般直径较小，转速450～2500r/min，螺旋桨型混合设备主要产生高的轴向液流。较广泛地用于低或中等粘度液体混合，不适用于易沉降粒子的分散或密度较大、难溶物质的溶解。

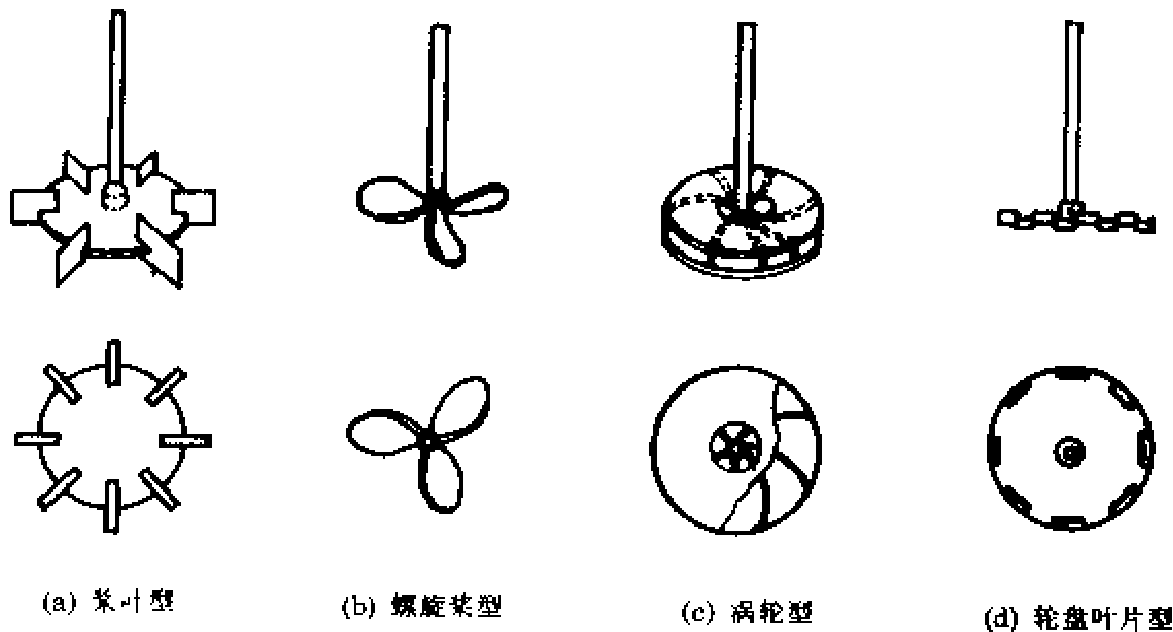


图 7－1－12 各种类型搅拌桨片

(4) 轮盘叶片型混合设备

这类搅拌桨片呈锯齿状搅拌叶轮，它装配于一根高速旋转的轴上。该垂直转轴位于立式圆筒的中心，它是一种轴向流型的桨片[图7－1－12(d)]，也含有较多成分辐射流型。容器内壁配有挡板时，会形成湍流。转速范围100～2000r/min。

3. 容器形状对混合的影响

在设计混合容器时，达到最佳混合条件的要求是尽可能的在整个容器体积内形成湍流。在容器中，形成湍流很弱或不形成湍流的地方可能形成一些死角，一些不易溶解、较粘的液体、或一些添加的固体会聚积在这些死角处。一般说来，容器设计不应存在尖的角落或不规则的形状，这些地方最可能成为死角，容器的形状应是平滑的，尽可能呈圆形。化妆品和洗涤用品生产使用的容器都是圆筒型、半球型和碟型。其底部一般有三种类型：标准型、半球型和10%皿型(图7－1－13)。

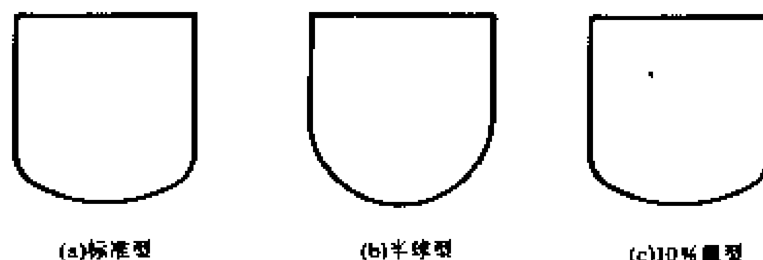


图 7－1－13 三种类型的容器

除了低粘度可混溶液体的简单混合外，在整个容器内形成尽可能深的轴向流动是很重要的。从工厂空间的利用率考虑，在给定体积条件下，容器应尽可能的高和小直径。然而，容器越高，除非使用多桨片体系，否则，很少可能在整个深度形成轴向流动。随着液体粘度的增加，更难形成轴向流动，因此，在设计容器时，被加工材料的类型应是考虑的重要因素。一般来说，对于低/中粘度的液体，可选用高的直径较小的容器，它的典型高度：直径比为4：1或6：1。对于高粘度的液体，容器应"矮胖"一点，以确保有足够的轴向流动形成，它的典型高度：直径比为2：1或3：1。容器直径是容器设计应考虑的重要因素，容器直径越大，需要较大的桨片才可产生有效的混合。

在容器内壁挡板的存在，可明显地增加湍流[图7－1－14(c)]，挡板越宽，流型受干扰越大，产生湍流的程度越高。

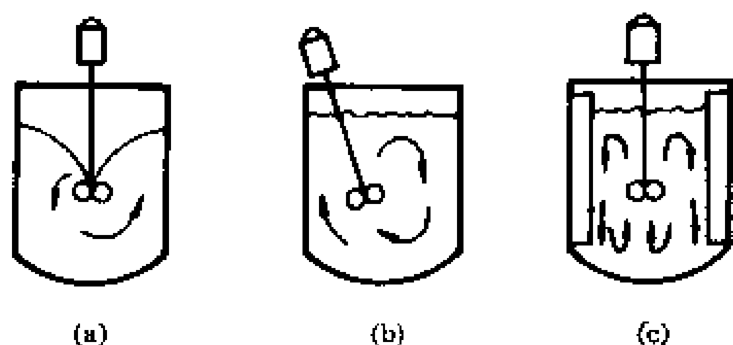


图 7－1－14 轻便型混合器示意图

容器上搅拌器安装角度对液体流动也有影响。如图7－1－14(a)所示，轻便型搅拌器与液面垂直，螺旋桨型的搅拌器在速度较高时，形成大旋涡，使液面中间下陷，形成空穴，会夹带入空气，湍流程度较低，不利于液体混合。如果将搅拌器倾斜，形成图7－1－14(b)所示的液流，可防止空穴的形成，有利于液体的混合。

(三) 低或中等粘度非牛顿液体的混合

化妆品工业中所遇到的液体很多是非牛顿型流体(如剪切变稀或弹性流变特性的流体)。如果液体本来较稀，剪切变稀的作用则不明显。另一方面，较粘的非牛顿流体在化妆品加工过程中会遇到一些问题。接近转动桨叶的液体，受到高速的剪切，变得较易流动，但在被输运至离桨叶较远的地方时，遇到粘度较大而流动慢的液流，湍流迅速被抑制，使混合过程减慢。具有弹性的液体(如凝胶)会可逆变形将能量吸收，进一步抑制湍流的形成，这大大地降低了混合的效率。这类液体的混合时，应尽可能的在较低的粘度下进行，混合均匀

后再添加增稠剂增加粘度。

(四) 高粘度液体的混合

1. 高粘度液体的流动特性

随着液体混合物粘度的增加，要在混合容器内产生湍流是很困难的。液体混合物的粘度≥100Pa·s(或1000P)时，液流必然为层流，功率消耗高，混合速度很低。在这种情况下，输入的功率没有用于混合作用，而耗散在生热作用上。温度上升的速度取决于能量的输入、混合器导热性能和冷却表面的效率。一般来说，在工业规模高粘度液体混合的工艺过程中，要使热量散逸速度比热量产生的速度快是很困难的或不可能的。在这类物质的混合过程中，温度的上升速度范围1～30°C/min。特别是大容量的混合器(即体积/热交换表面积之比较高)时，更为突出，粘度较大的冷却液膜在容器壁上形成，阻止内部液体进一步冷却。温度升高对混合过程有一些好处和不利方面。温度升高可使液体的粘度下降，增加混合效率，有助于混合组分的熔化和溶解；另一方面，粘度下降使剪切应力减小，从而降低与剪切有关过程的效率(如颜料粒子聚集体的破坏和分散)。此外，温度上升可能危及对热敏感的组成的热降解(如香精和防腐剂的分解)。

为了混合高粘度液体，需要输入较大的功率，这也影响到混合器的机械设计和混合方法。

2. 高粘度液体混合器和搅拌浆类型

如上所述，涡轮型和螺旋桨型混合器形成湍流时需要较高的转速。在粘性混合物中，只有接近桨叶的液流才能达到这样的速度。如果没有辅助的机械设备，没有混合发生的停滞区在容器中存在。为了消除这些停滞区，可使用大的桨叶如桨式、门式、锚式和叶片式搅拌器。这些搅拌器扫过容器大部分空间，产生较强的液流。通常这类桨片设计是带活动的刮板，可刮除容器壁上的物料。这有助于防止未混合的物料在器壁上积聚，将物料移送到高剪切力的区域，有利于聚集物和结块的分散，可改善容器壁的传热。

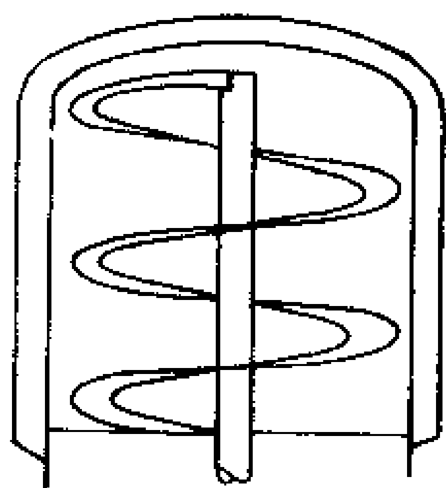


图 7－1－15　螺旋带式搅拌桨

这类搅拌桨叶可形成较强的液流，但只是切向和辐射型液流，从上而下的轴向流不存在。为此，可使用更复杂的设计，如螺旋杆和螺旋带型混合器(图7－1－15)，但其效率较一般混合器差。在化妆品工业中应用不普遍。

为了解决粘稠液体缺乏流动性的问题，可使用图7－1－8圆锥形螺旋混合器的改进型式来混合粘稠液体。

对于更粘稠的制品，如睫毛油和十分稠的浆状制品，可利用分配式混合器(Distributive mixer)。这种混合器利用搅拌过程中混合物组分的空间重新分布，产生整体流动和层流剪切，使组分混合。目前，市售万能混合搅拌机属于这种类型(图7－1－16)。这种混合机的搅拌桨[图7－1－16(b)]可以是单桨或双桨，搅拌桨像地球一样，一面自转，一面围绕太阳公转，作行星式运动。当自转和公转方向相反时其轨迹称为海波旋轮线，也称γ型的轨迹[图7－1－17(a)]；当自转和公转是同一方向时，其轨迹称为阴险圆滚曲线，也称Q型轨迹[图7－1－17(b)]。这种万能混合搅拌机的特点是原料在容器中可上下、左右运动，像捏和机揉面团相似，通过切割、折叠和位移等反复作用使物料混合，搅

拌效果好，不会产生死角，并可加压、减压、加热和冷却等，也可控制、促进反应，而且，操作方便和安全，适用于高粘度物质的搅拌混合。

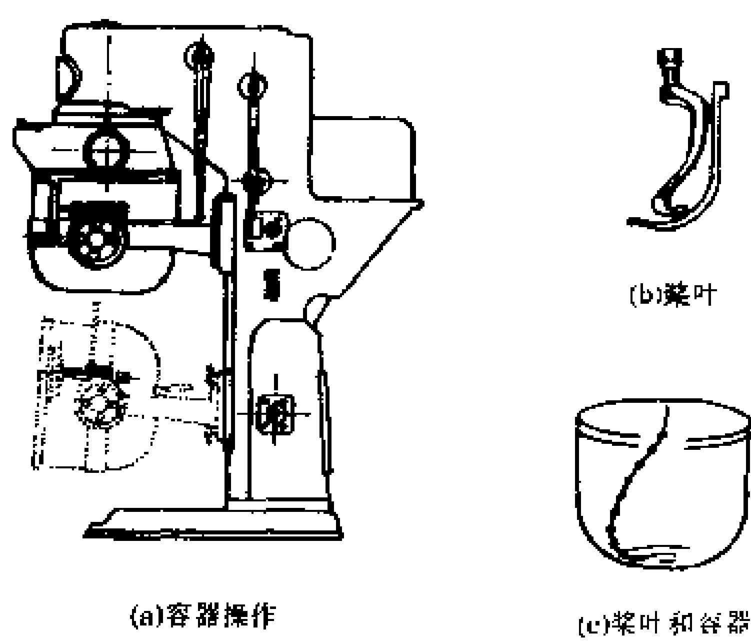


图 7－1－16　万能混合搅拌机

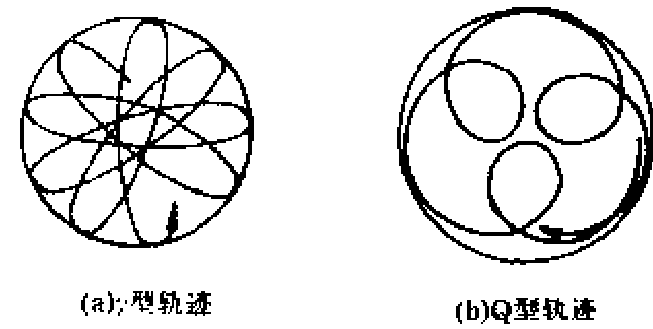


图 7－1－17　万能混合搅拌机桨叶运动轨迹

近年来，市售的静态混合器也是适用于粘性液体或液浆的混合。静态混合器是混合器本身不转动，如图7－1－18“迷宫”式管状混合器安装在液流线路中，高压泵排出液体通过“迷宫”式管状混合器，被管内一系列互成90°角的螺旋组件切割和分裂等，使组成充分地混合。这类静态混合器也可用于分散和乳化。



图 7－1－18　“迷宫”式混合设备的静态混合器示意图

此外，螺旋杆式的挤出机也可用于粘稠液体或液浆的混合。在混合器增设体外循环设备，也可加快粘稠液体的混合。混合器的选择要根据物料的性质、粘度和生产规模来确定。

第四节　乳化和分散设备

上述各种混合设备主要是产生足够强的各种液流使混合物分散混合。在大多数情况下，混合物内形成的剪切作用和湍流的情况随着物料粘度、产生液流的方法和混合物容积等因素而改变。在一些应用中，要求在混合物中产生强的剪切力使颜料粒子聚集体或不混溶的液体分散，使胶凝剂快速地破碎和分散(如膨润土、纤维素衍生物和海藻酸酯类等物质)，使乳液制品内相液滴体积减小。

一、高剪切作用的混合设备工作原理

高剪切作用混合器的主要工作原理是迫使混合物以很大的速度通过十分窄的缝隙，产生很大的剪切作用，而使固体聚集物或液滴破碎。最常用的高剪切力的混合设备是转子－定子混合器(Rotor－stator mixer)，也称转子－定子均质器(Rotor－stator homogenizer)。它是由定子S和同心高速转动的转子R组成，转子和定子之间的间隙很小(例

如0.1mm)，转子的转速为3000～6000r/min。

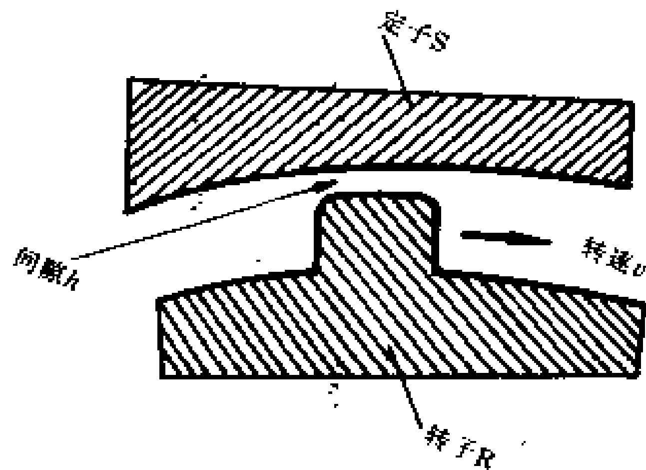


图 7 1－19 转子－定子高剪切混合器原理图

图7－1－19代表转子的一个叶片和定子，其间隙为h，如果转子的转速为v，剪切速率D由下式决定(第二篇第七章7.1～7.4式)：

$$D=\frac{v}{h} \tag{1.3}$$

典型的D值为100～500/s。由粘度定义式，可得出粘度为η的牛顿流体存在如下关系：

$$\eta=\frac{h\tau}{v} \quad 或 \quad \tau=\frac{\eta v}{h} \tag{1.4}$$

τ为剪切应力。因而，可看出：剪切应力(也可看作产品经历被剪切的程度)随着混合物粘度的增加、转子速度的增加和定子与转子之间间隙的减小而增加。对于非牛顿流体，使用表观粘度η_{app}：

$$\eta_{app}=\frac{\tau}{D} \tag{1.5}$$

相应剪切应力应为：

$$\tau=\eta_{app}\left(\frac{v}{h}\right)^{n} \qquad (0<n<1) \tag{1.6}$$

实际情况远比上述公式复杂。定子开孔，不同形状的孔和其他一些设计都可提高剪切作用。这类定子－转子混合器可安装在混合罐中，间歇式生产使用，也可以作为强力泵单元安装在管线上，连续式生产使用。定子－转子混合器可以像一般搅拌器一样，从顶部装入，但由于剪切作用很大，容易带入空气，通常，装在容器的底部。转子外边沿由子高速剪切作用，会较快地磨损，致使间隙增大，剪切效率下降。

二、各类乳化和分散设备

各类乳化和分散设备工作原理如图7－1－20所示。表7－1－4列出各种方法的一些特性。

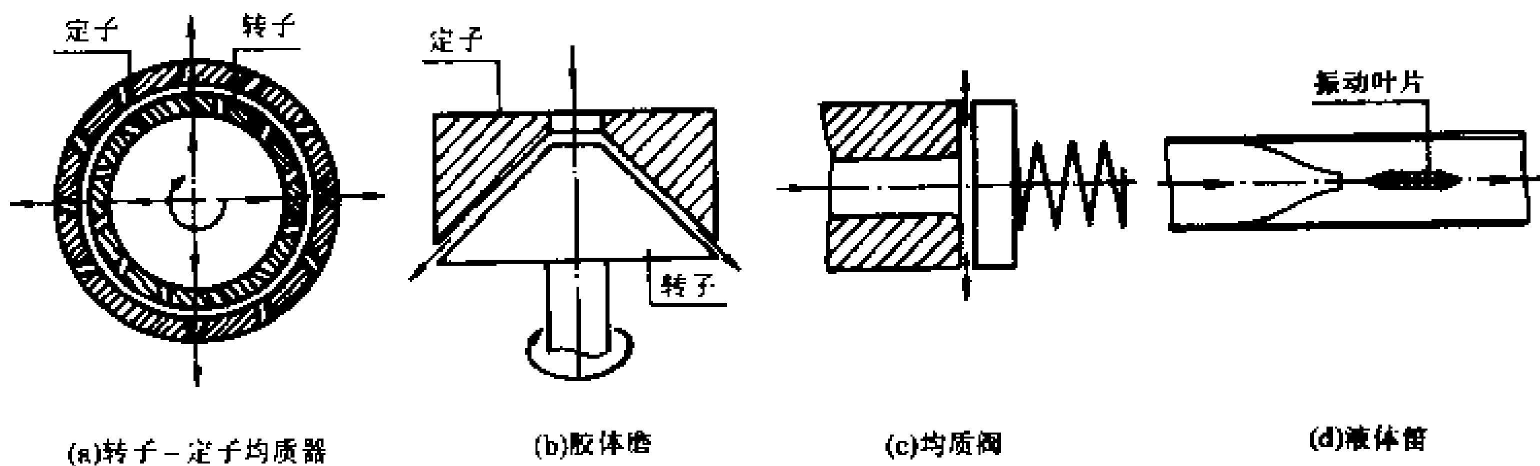


图 7－1－20 一些乳化设备工作原理图

(图中箭头表示流动或转动方向，图中间隙已放大很多倍)

表 7-1-4　各种乳化和分散方法

方　法	作用机理	能量密度	操作方式	限制情况
1. 摇动	(湍流)	低	间歇	不太粘
2. 管流				
a. 层流	层流粘滞应力	低－中等	连续	粘性
b. 湍流	湍流	低－中等	连续	不太粘
3. 射流	—	低	连续	
4. 搅拌				
a. 简单搅拌	层流粘滞应力 湍流	低	间歇、连续	
b. 转子－定子混合器	层流粘滞应力 湍流	中－高	间歇、连续	
c. 刮刀式搅拌	层流粘滞应力	低－中等	间歇、连续	粘性
d. 振荡式		低	间歇、连续	不太粘
5. 胶体磨	层流粘滞应力	中－高	连续	不太粘
6. 球磨机、砂磨机和三辊机	层流粘滞应力	中等	间歇(连续)	粘性
7. 高压均质器	层流粘滞应力 湍流、气穴形成	高	连续	不太粘
8. 超声均质器				
a. 振动叶片	湍流、气穴形成	中－高	连续	水溶液
b. 磁致收缩	气穴形成	中－高	间歇、连续	水溶液

1. 摇动

可利用振荡器反复振荡，在液体形成湍流，只适用于不太粘的物料和实验室使用。

2. 管流

在管线中液流冲击障碍物或挡板，增加速度梯度或形成湍流，如图7－1－18“迷宫”式静态混合器。需要加压泵(0.8～1MPa)使物料形成强大的管流。这类乳化设备不适用于含有容易被剪切降解的高分子聚合物的物料。

3. 射流

分散相采用射流方式喷入连续相，而被分散。射流可与上述静态混合器结合，效果更佳。

4. 搅拌

搅拌的方法很多，转速可变。特别是转子－定子混合设备的种类很多，常称为均质器。刮刀式搅拌主要用于乳化设备辅助搅拌器，转速较慢(10～60r/min)，在一些现代乳化设备中，往往是使用多种搅拌方法。

5. 胶体磨

胶体磨也是一种转子－定子型混合器。定子和转子之间隙很狭窄(0.05～0.5mm)，转子转速可达5000r/min。转子表面平滑的胶体磨称为石磨型胶体磨[图7－1－21(a)]，一般胶体磨转子表面呈槽沟状[图7－1－21(b)]。胶体磨适用于浆状、较软物料的研磨，颜料

的分散和乳液内相液滴粒径的减小。胶体磨的转子和定子之间的间隙是可调节的。由于转速较高，转轴部分常有水冷夹套。胶体磨是化妆品工业较常用的乳化设备。

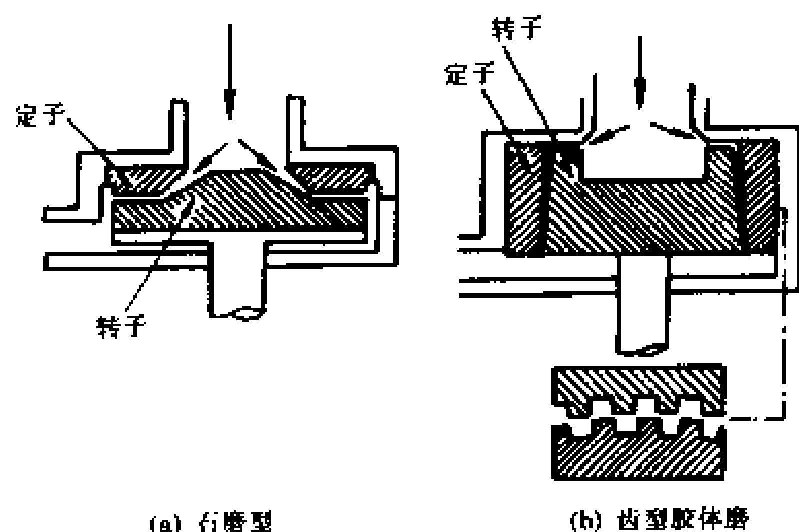


图 7－1－21　胶体磨

6. 球磨机、砂磨机和三辊机

(1) 球磨机

球磨机主要是由一个以水平方式安放的、可绕中轴旋转的圆筒型容器所组成(图7－1－22)，筒内填放卵石或陶瓷或金属球(研磨介质)。将颜料和介质的混合物(研磨料)投入机中。研磨料的研磨(分散)是通过球磨机及其所含物质绕横轴按足够速率的转动，使卵石或球在一边上升，然后，使其滚动，滑动，翻腾(瀑布似地落下)至低的一边，如图7－1－23(c)所示。

由于这种瀑布似的作用，翻腾球间的颜料粒子受到冲击和强剪切两种作用。这种高强度湍流混合作用对于包在球空隙间的研磨料可产生必要的分散效应。

影响球磨机分散效率的因素很多，其中包括球磨机直径大小和转速，球的装载量、大小球的组成和形状，研磨料的装载量、粘度、密度和组成等。

球磨机最佳旋转速度与球磨机半径有关。在考虑一个装至一半的球磨机中一个典型球运动的路径时，这个球逐步在球磨机的一边上升至越来越高的地方。当最终达到这样一个高点时，再也没有来自下面的支持，球与其相邻的球一道进行瀑布似的落球，沿着所装入的球所形成的斜面翻腾而互相撞击，直至球磨机低的一边。在球磨过程中，这一过程不断重复。瀑布状态是球磨机运行的最佳状态[图7－1－23(c)]。

随着球磨机角速度的增加，相继出现奔流[图7－1－23(b)]和离心[图7－1－23(a)]等运行状态。球磨机内要避免奔流和离心两种状态。显然，离心完全不起分散作用。奔流对球磨机衬里和球都磨损严重，这两种都是不良的分散状况。瀑布流动对制造颜料分散体是个很有效的方法，也是任何球磨机研磨操作的目标。

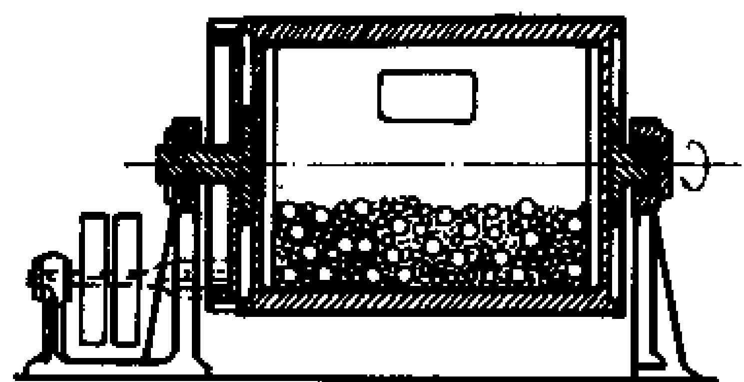


图 7－1－22　球磨机

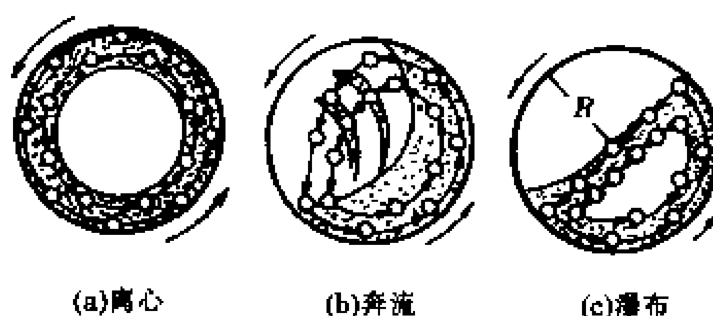


图 7－1－23　常规球磨机以球为介质时离心、奔流和瀑布等状态示意图

工业实践中，球磨机的装球量常常从1/3至1/2。球状研磨介质所产生的粒子大小分布较宽；块状不规则的介质所产生的粒子大小分布较窄；圆柱形研磨介质所产生的粒子大小分布最窄。

(2) 砂磨机

砂磨机的作用原理与球磨机相似，只不过研磨介质是用微细的球、珠和丸等。其粒度常为20～30目，粒径为0.7mm左右，也有用各种人造珠体，其粒径0.7～3.0mm范围。

一般来说，砂磨加工过程(颜料分散过程)是将均匀的颜料色浆泵送通过圆筒形砂磨机(图7－1－24)，这时，砂粒在磨中正受到激烈的搅拌。研磨料在朝上通过激烈搅拌的砂粒区时受到砂粒间的栏截与研磨，这是一种强有力的剪切作用，使颜料分散在液体介质中，分散后的色浆离开砂粒研磨区后通过出口溢流排出。该出口筛的筛网尺寸允许颜料分散体自由通过而挡住砂粒。

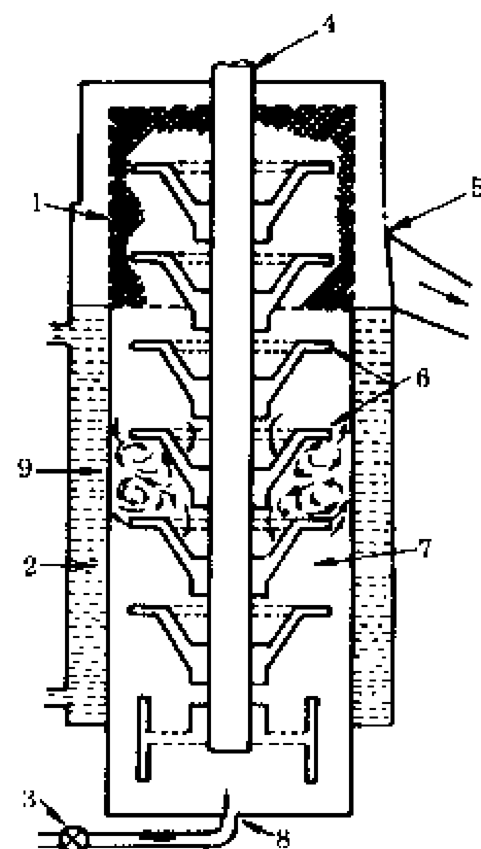


图 7－1－24　常规砂磨机示意图

1－筛网(挡住砂粒而允许分散的色浆自由流过)　2－水夹套　3－色浆流量控制阀　4－转轴　5－分散后色浆出口　6－叶轮盘(圆周速度约600m/min)　7－色浆和20～30目砂(体积量为50/50混合)　8－送入均匀预混色浆的底部入口　9－夹在两叶轮盘之间色浆的典型流型

砂磨机中砂粒的搅拌作用是由高速旋转的扁环形叶轮产生的。靠近叶轮表面附近的砂粒和色浆受粘滞阻力而随叶轮运动，抛向砂磨机的边壁。形成如图7－1－24所示的湍流，如双环形滚动方式。这种双环形滚动产生良好的分散效果。

砂磨机的优点是一次投资和功率消耗相对较低，占据空间较小，结构简单，操作方便，产生色浆均匀，并可连续生产。它的缺点是进料需要预先混合，过滤筛网易堵塞，不能用于研磨大或过大的颜料附聚体，更换品种时清洗较困难。

(3) 三辊机

三辊机是由三个不同方向旋转的钢辊(或不锈钢辊)组成(图7－1－25)，各辊转动方向如图7－1－25所示。每个辊可通水冷却或加热，辊间的缝隙可准确地调节。三辊机中，颜料的研磨是将研磨料投入加料辊和中辊之间的空间进行的，此两辊以不同的速度向内旋转，辊两端有端挡板正好密合辊的外形，以防研磨料流向外边。由于辊的向内转动，研磨料被拉向加料缝地区。因为间隔越来越窄，大部分加入的料都被斥回，被迫至加料沟顶部的中心。被斥回的研磨料流向外部，再一次被向内转动的辊带至加料缝地区。加料沟本身内部的这种循环模式产生相当强的混合和剪切作用。然而，最强烈的剪切作用却发生在通过加料缝时。此时，未被斥回或被接受的部分研磨料不断地在强大的高剪切下通过加料缝，并流向另一边。在这里，研磨料被分裂，部分转向加料辊，部分向中辊。加料辊的部分回至加料沟，中辊部分进入刮料缝，即中辊与刮料辊之间。在刮料缝(辊子以不同的速度向内转)，研磨料受到比加料缝更加强烈的剪切作用。当它进入刮料缝的顶部时，产生第二次分裂。部分研磨料转到中辊(再回到加料沟)，部分转到前辊，依次被朝向刮料辊的、压紧的刮刀刃刮至刮刀架，流入收集容器。

三辊机三个辊的转速不同(例如加料辊转速80r/min，中辊160r/min，刮料辊320r/min)，三个辊之间的间隙可调节(例如20～50μm)。严格来说，三辊机不是高剪切作用的混合器，而是靠压力和粘着阻力使颜料聚集体破坏。三辊机对分散粘液中的颜料特别有效。

在三辊机中，研磨料的粘着性很重要，只有当研磨料附着在转动的辊子而上时，研磨料

才能被拽至辊间缝内。混在研磨料中的粒子附聚物依次才能进入缝的区域。如图7－1－26所示，假定某颜料粒子附聚物结合力强，并假定研磨料浆液与辊粘着力很小，则在流动切应力作用下，颜料附聚物只像滚珠轴承一样转动，而不被撕破；但是，假定附聚物粒子结构很松，并且色浆很粘，色浆与辊粘着力较强，则附聚物会被撕破。在三辊机的研磨过程中，两种力不断的产生竞争。一般而言，推荐用于三辊机的粘性研磨料配方都具有合适的粘着力。

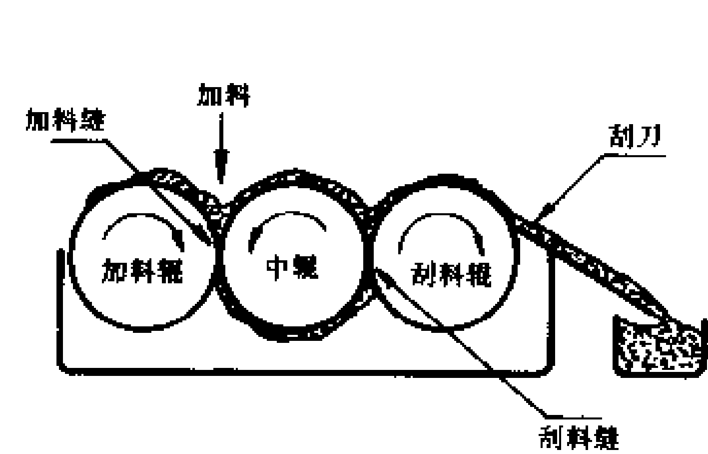


图 7－1－25 三辊机工作原理示意图

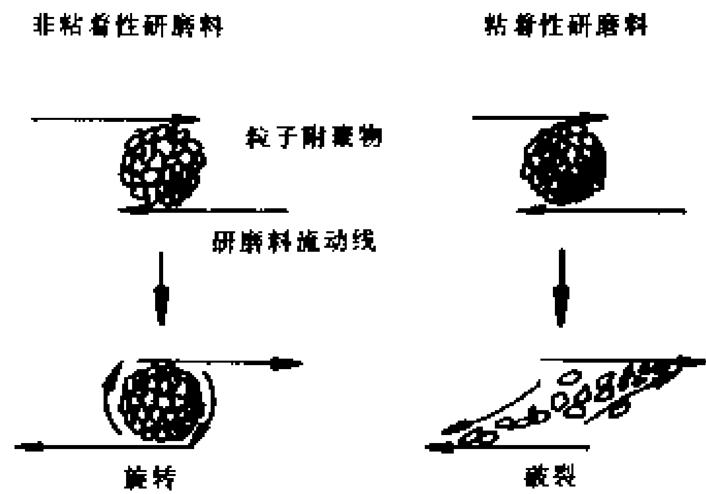


图 7－1－26 粘着性和非粘着性研磨料对三辊机中颜料附聚物破裂影响的示意图

7. 高压均质器

高压均质器(图7－1－27和图7－1－28)是一种阀门型均质器。被分散的液体用高压泵加压(例如10～40MPa)，并被强迫通过一个窄阀座小孔(0.1mm)。由于压力的作用，克服弹簧的压力，阀门打开，势能转换为动能，使液体获得很高的速度v(压力$p_h \approx \rho v^2/2$，ρ为液体密度，v约为200m/s)。通过阀门后，动能被散逸成热。过程历时很短(<0.1ms)，这样能量密度很高(达$10^{12}W/m^3$)。形成强的湍流和涡穴，使液滴分散和变小。高压均质器适用于不太粘的液体的连续性乳化和分散过程。能耗较大，需要强力的高压泵，管线的耐压和密封性要求加高。现今，已有成套管线式均质搅拌设备出售，适用于小型实验室至大型生产使用。

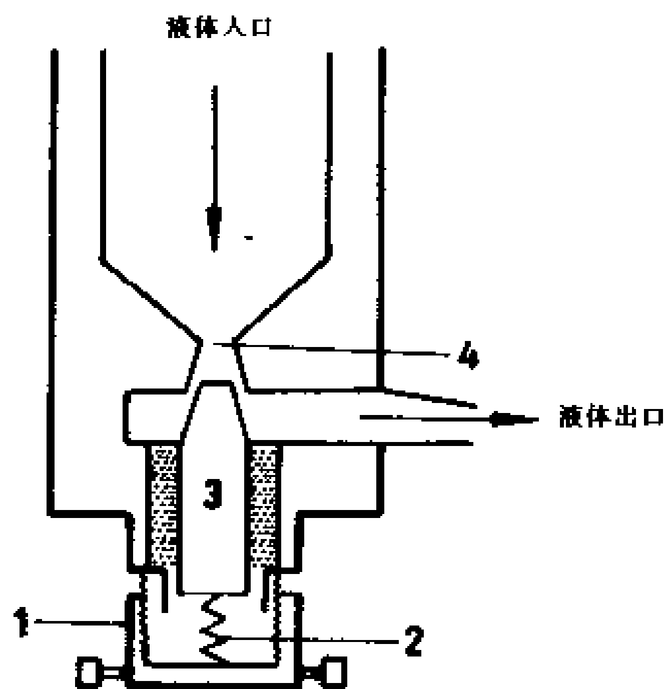


图 7－1－27 阀门型均质器示意图
1—调节螺帽 2—弹簧 3—阀芯(可调间隙) 4—阀座(小孔)

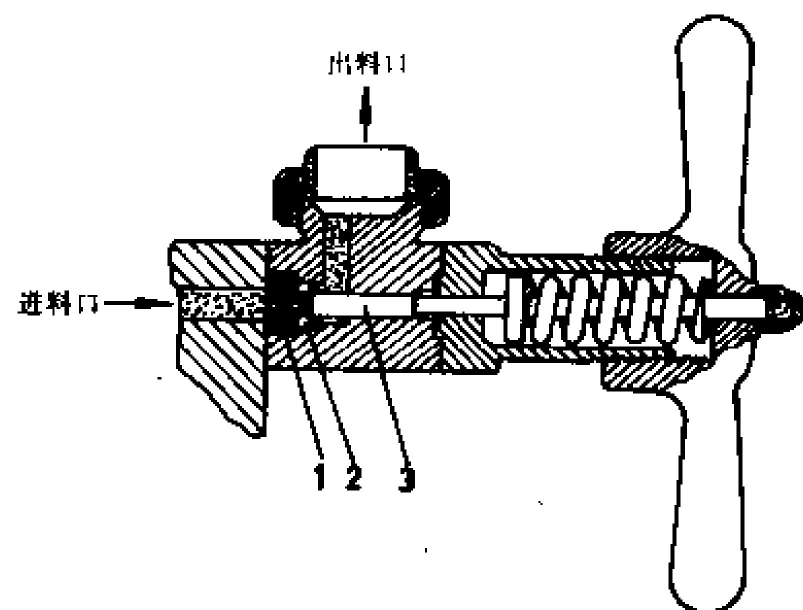


图 7－1－28 单级均质阀门
1—阀座 2—冲击环 3—阀芯

8. 超声均质器

超声均质器(图7－1－29)是另一种阀门型均质器。当高强度的超声能量施于液体时，发生称为气穴作用。气穴作用是很复杂的，至今还未完全了解清楚。当超声波通过流体时，

一些地方被压缩和稀薄化，在稀薄化的地方产生气穴。当超声波通过时，这些气穴坍塌，并被压缩。已证实，在这些气穴坍塌前，这些气穴的压力可达几千大气压。在液体中，超声辐射的最主要的作用是随着气穴的坍塌，立即产生强力的冲击波，使液体分散。

最普通的超声发生器是液体笛[Liqid whistle，图7－1－20(d)]。当液流冲击振动叶片时，产生高频振动(6～40kHz)，液流通过高压泵(1MPa)，被迫从狭缝中通过，使液体分散。此外，磁致收缩的超声发生器也常使用，其振动频率为20kHz。

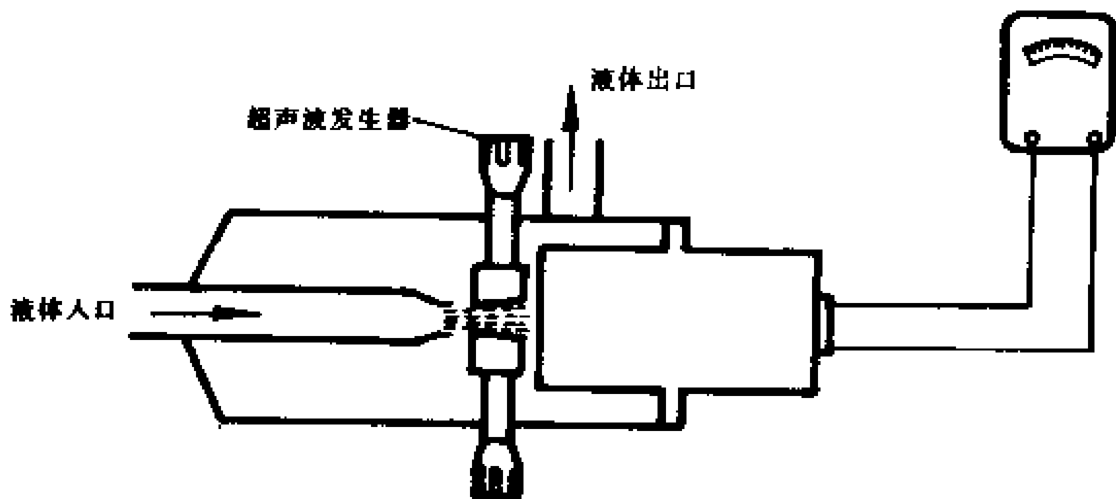


图 7－1－29 超声均质器

三、常用的乳化和分散设备

(一) 实验室用均质器

实验室常用的乳化和分散设备主要是可调转速的转子/定子均质器和胶体磨。转子/定子均质器可分为两种：标准型(图7－1－30)和在管线中的均质器(图7－1－31)。

实验室用标准型的均质器最高转速可达6000r/min，并可根据需要更换各种形状的定子，筛孔不同，效果也有差别(图7－1－30)，这可根据不同的物料来选择。

安装在管线中的均质器兼有泵和胶体磨的功能，可连续生产，但物料需要进行预混合，其效率很高，小型设备的流量可达20L/min。也可根据不同需要更换不同形式的定子。

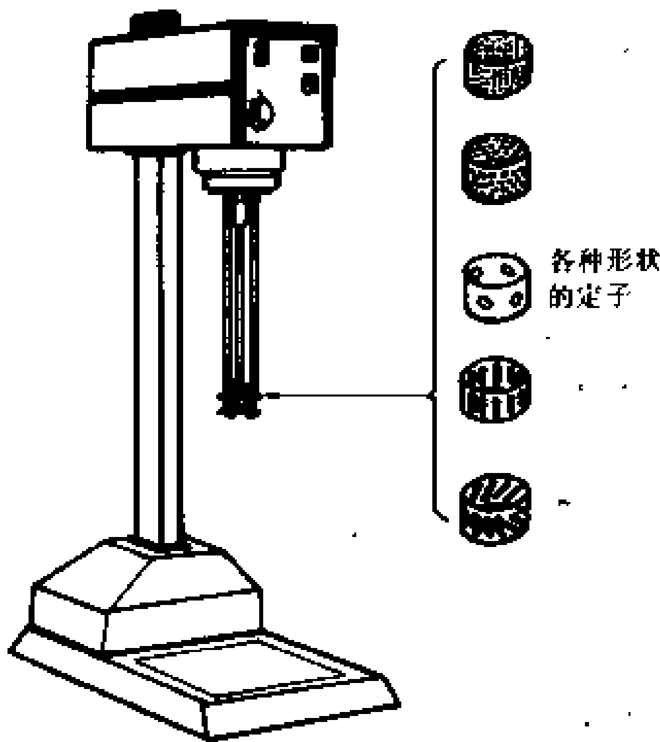


图 7－1－30 实验室用标准型均质器

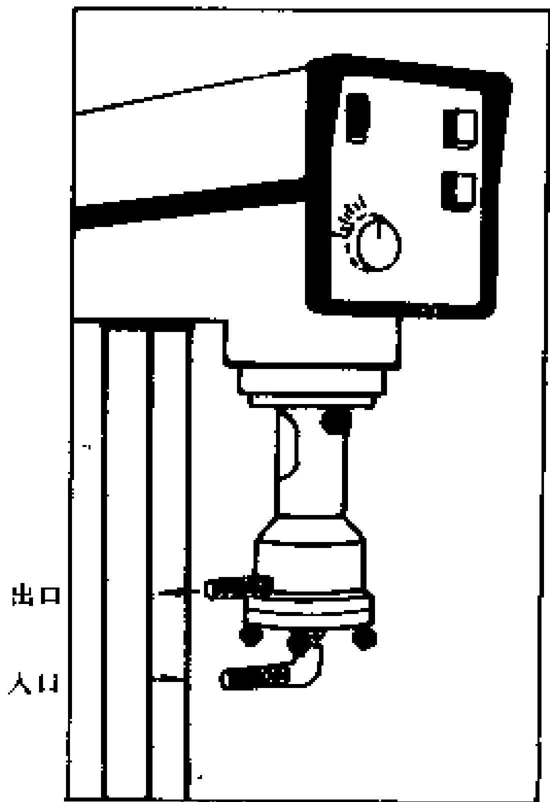


图 7－1－31 在管线中的均质器

(二) 化妆品生产常用的乳化和分散设备

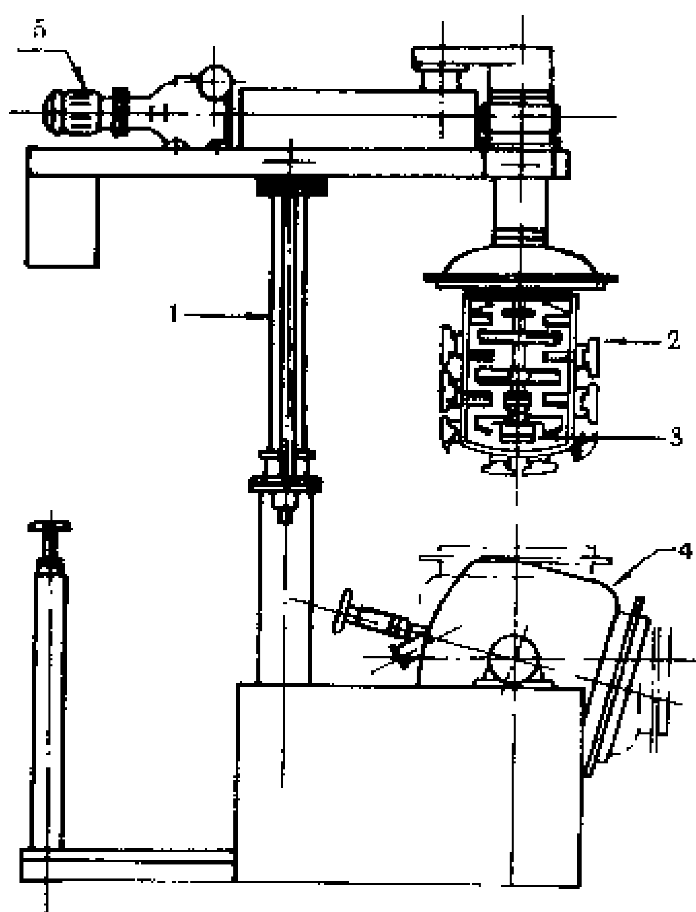


图 7 1－32 上部双搅拌真空乳化设备
1 液压升降柱 2-- 外部框式带刮板
3—中部高速均质器 4- 乳化罐 5 --马达

(1) 上部双搅拌型真空乳化设备

目前，上部双搅拌型真空乳化设备是较先进的真空乳化设备。其结构组成如图7－1－32所示。它利用液压升降柱可将上盖和搅拌装置升起，乳化罐可从下方卸料，或倾倒卸料。搅拌装置包括框式带刮板的搅拌器，转速为10～100r/min(容积40～800L)，或13～52r/min(容积1000～1600L)、或10～40r/min(容积2000～4000L)；高速均质器转速350～3500r/min。反应乳化罐容积40～4000L。随着产品的不同，可配置不同的组合搅拌混合设备，图7－1－33示出这类乳化设备可选用的各种形式的搅拌器组合(见下页)。

这种利用液压作用可开上盖的真空乳化设备使用方便，操作自动化，用后清洗较容易，适用于间歇式、多品种的生产。这类乳化设备制造技术较复杂、价格也较昂贵。

(2) 可外循环的真空乳化设备

可外循环的真空乳化设备如图7－1－34所示。这种设备有两套搅拌系统：上部锚式带刮板搅拌器(15～90r/min)和下部高速均质器及外循环系统(转速可达3500r/min)。这种真空乳化设备搅拌时，产生切向、辐射和轴向的液流，外循环系统可确保全部物料都通过均质器均质(图7－1－35)。这种乳化设备较上述可升降式乳化设备制造技术简单，价格

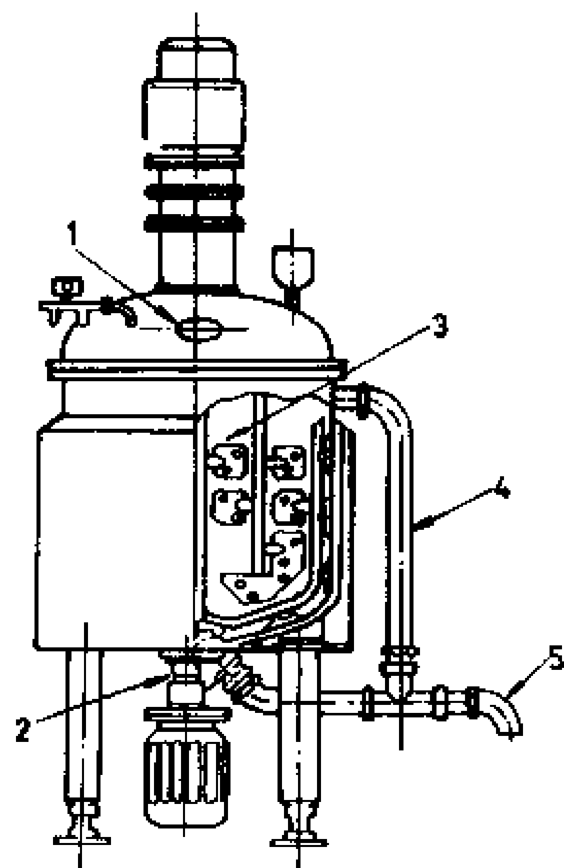


图 7－1－34 可外循环的真空乳化设备
1—视镜 2- 均质器 3—锚式带刮板搅拌装置 4—外循环装置 5—出料口

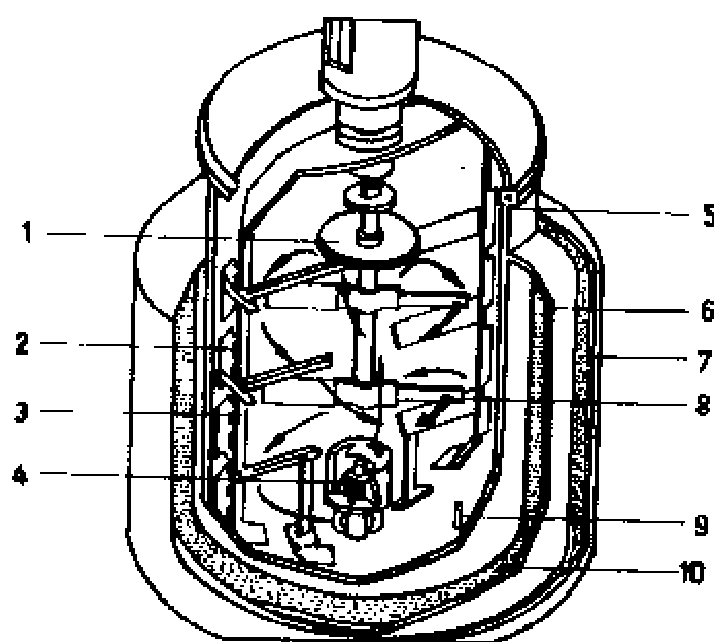


图 7－1 35 真空乳化机内液流方向示意图
1 -转流板 2-- 刮板 3 --刮板式搅拌桨 4—均质器
5 乳化罐 6—夹套 7- -保温层 8—桨式搅拌器
9—温度计 10 –蒸汽或水夹套层

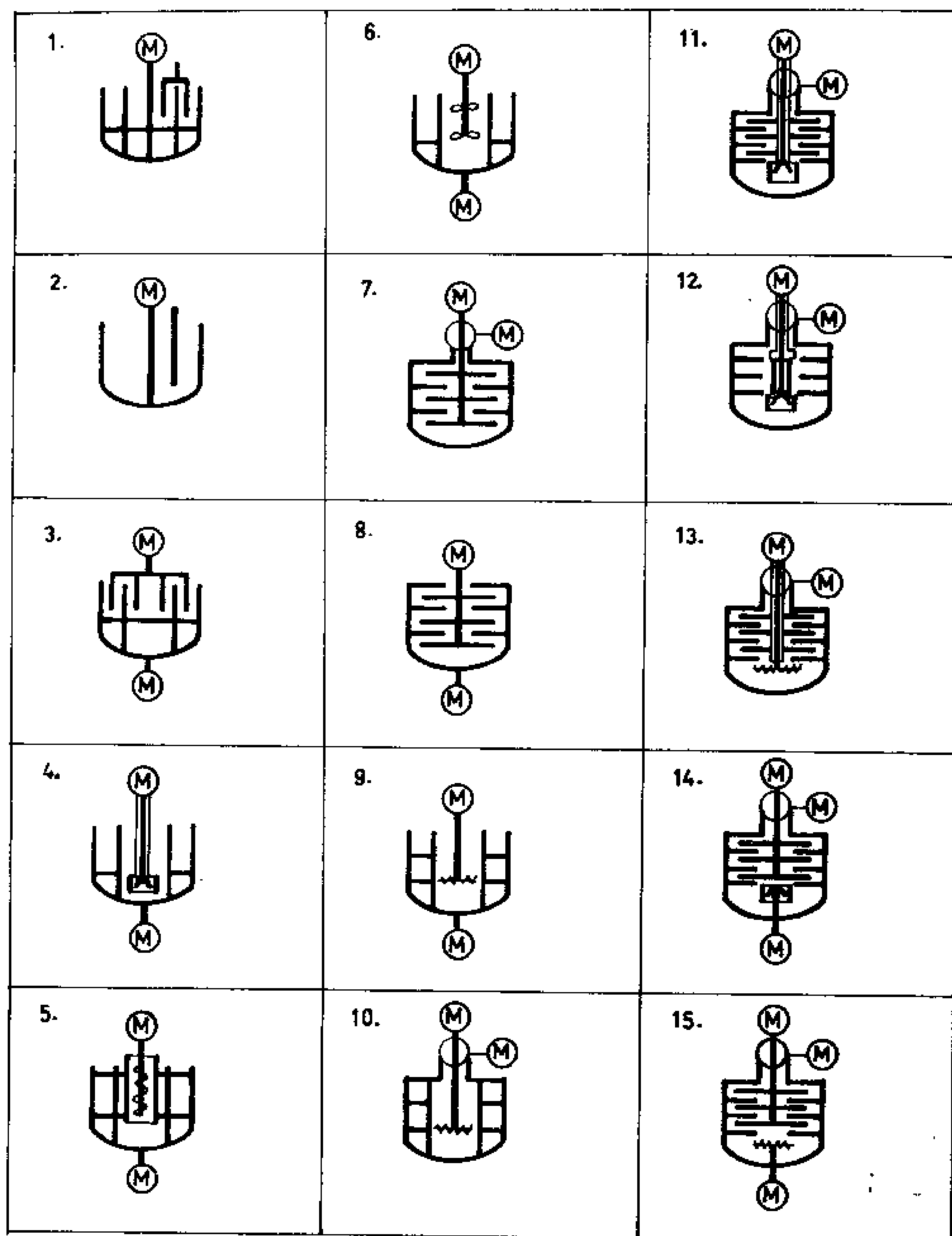


图 7－1－33　乳化设备所用的各种形式搅拌器

1—标准锚式带刮板，标准转数：30～90r/min　2—下部锚式带刮板，标准转数：30～90r/min　3—下部锚式带刮板，上部指型锚式，标准转数：下部15～90r/min，上部10～100r/min　4—下部锚式带刮板，上部高速乳化均质器，标准转数：下部15～90r/min，上部500～3600r/min　5—下部锚式带刮板，上部螺旋搅拌桨，标准转数：下部15～90r/min，上部75～450r/min　6—下部锚式带刮板，上部桨状搅拌桨，标准转数：下部15～90r/min，上部75～450r/min　7—上部双速运动型，标准转数：中部15～90r/min，外部10～100r/min　8—下部锚式带刮板，上部桨式，标准转数：下部15～90r/min，上部15～90r/min　9—下部锚式带刮片，上部圆盘分散器，标准转数：下部15～90r/min，上部360～1400r/min　10—外部框式带刮板，中部圆盘分散器，标准转数：外部10～100r/min，中部360～1400r/min　11—外部框式带刮板，中部高速均质器，标准转数：外部10～100r/min，中部500～3600r/min　12—外部框式带刮板，中部高速均质器，标准转数：外部10～100r/min，中部500～3600r/min　13—外部框式带刮板，中部盘式分散器，标准转数：外部10～100r/min，中部360～1400r/min　14—上部框式带刮板，15～90r/min，上部中央桨式，10～100r/min，下部高速均质器，500～3600r/min　15—上部框式带刮板，15～90r/min，上部中央桨式，10～100r/min，下部阀盘分散器，360～1440r/min

也较低，但其最大的缺点是更换产品时，清洗较不方便。

(3) 可移动式真空乳化设备

可移动式真空乳化设备(图7－1－36)适用于中小规模的化妆品生产。搅拌系统包括上部倾斜桨式搅拌器、下部高速均质器和泵式外循环系统。这种乳化设备使用方便，灵活性高，可移动，价格也较便宜。它可采用电加热水浴系统，不需要蒸汽锅炉，适于小规模工厂使用。

(4) 高速均质器

图7－1－37是化妆品生产常用的一种高速均质器，其工作原理与一般转子/定子均质器相同。这种均质器可安装在各类反应容器中使用，它装配方便，可根据容器大小选用不同的规格。由于不是真空乳化设备。它对起泡力强的物质会产生过多的泡沫，引入较大量的空气，使乳化产生困难，但小心地加以控制，可减少泡沫的产生。

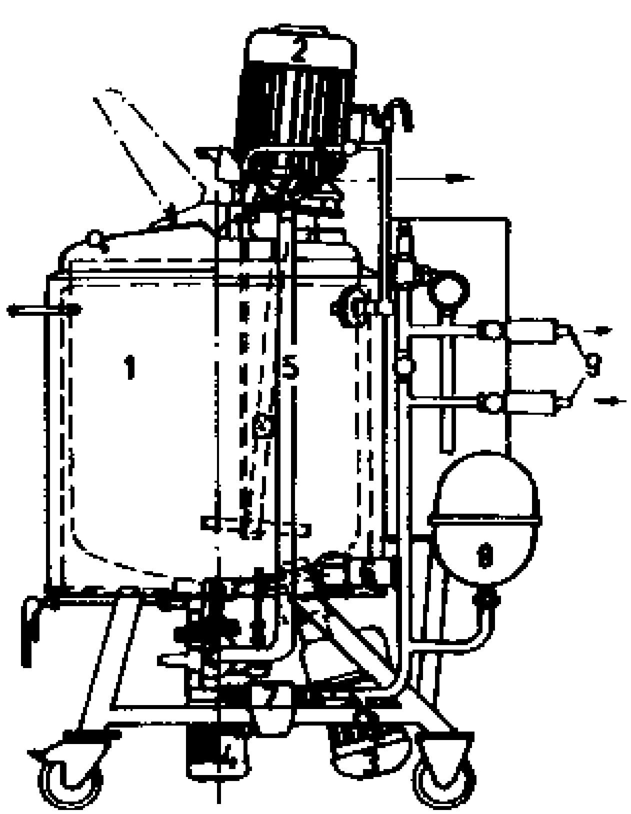


图 7－1－36 可移动式真空乳化设备

1—反应容器 2—桨式搅拌器 3—均质器 4—制品泵 5—外循环系统 6—电气加热器 7—膨胀罐 8—出水和入水口 9—电气控制板

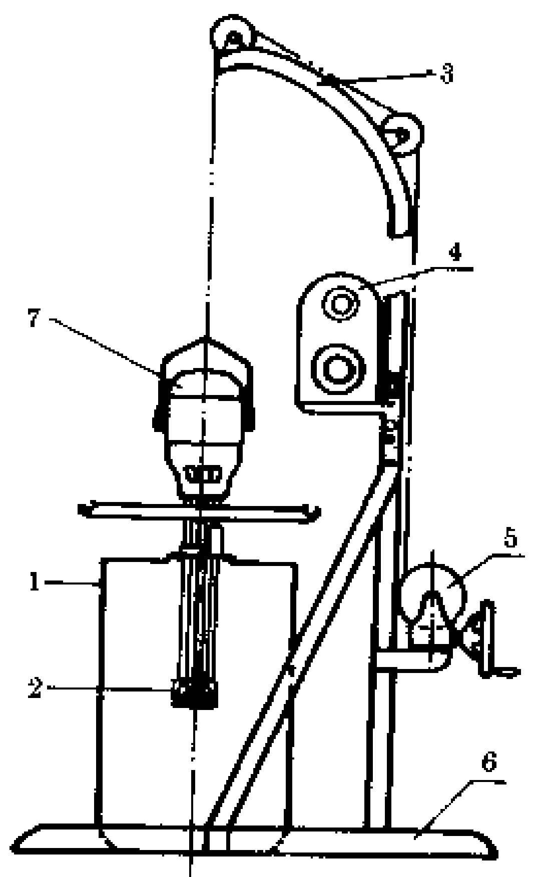


图 7－1－37 高速均质器

1—容器 2—均质器 3—吊臂 4—电器控制箱 5—升降绞轮 6—底座 7—马达

第五节 固－液分离设备

在化妆品工业中，因－液分离设备主要用于过滤水溶液、水/醇体系的制品、香水和一些稀油类制品，最常用于化妆水、古龙水和香水的过滤。为了确保这类制品的冷和热的稳定性，防止久置后会有固体沉积出来，常常在熟化以后，过滤之前先冷冻至接近0°C，然后，再进行过滤。这类固液分离设备大致可分为重力过滤、压滤和真空连续过滤。最常用和方便的是压滤。压滤设备包括叶片式压滤机、筒式精密过滤器和滤膜过滤。

(一) 叶片式压滤机

图7－1－38为叶片式压滤机，其材质全为不锈钢制成，过滤面积0.7～2.8m^2，过滤叶片5～20片。液体被泵送入过滤室，透过滤片，然后经中心管流出。滤叶使用一段时间后，滤速减慢，压力增加，需取出叶片进行清洗或更换。可根据需要，选用不同孔径和材料的滤片。这类过滤设备适用于过滤化妆水、古龙水、香水、粘度较稀的动植物油和矿物油类。

(二) 筒式精密过滤器

图7－1－39为筒式精密过滤器工作原理图。被过滤的液体由泵输送到装有过滤筒的圆筒内，在泵产生的压力下，通过过滤筒被过滤，滤液从筒下部流出。过滤筒可用不同材料制成，如素烧瓷、化学纤维、棉花、不锈钢丝网、树脂、细孔筛和活性炭等，这些材料有不同孔径规格。如果添加助滤剂、这种过滤器可准确地过滤0.2μm的粒子，也可过滤部分细菌。筒式精密过滤器是化妆品工业较常用的过滤器。

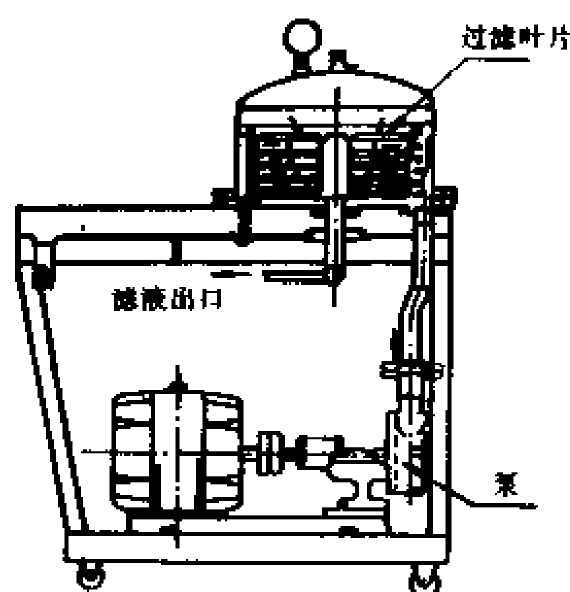


图 7－1－38 叶片压滤器

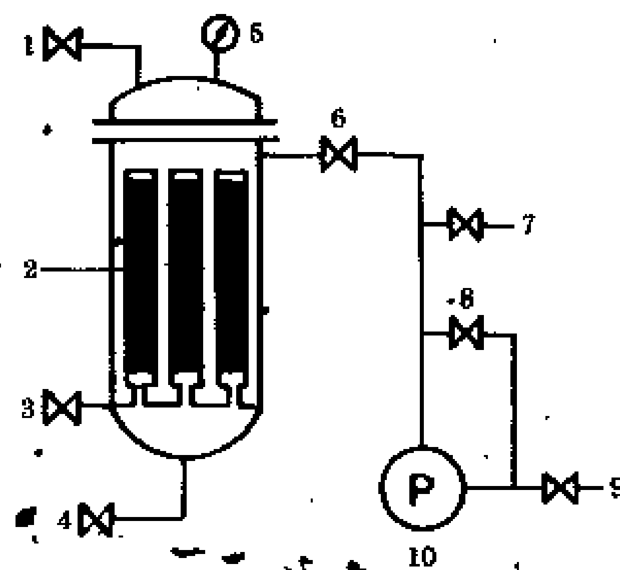


图 7－1－39 筒式精密过滤器

1—放气口 2—过滤筒 3—排污口 4—滤液出口 5—压力计 6—变换阀 7—原液出口 8—旁路 9—原液入口 10—泵

第六节 充填设备

化妆品充填设备品种繁多，各有优缺点，这往往给选择设备带来一些困难，特别是生产化妆品的工厂，生产的品种非常多，而且容器的形状各异，一般来说，工厂总希望选择的机器是万能的，一些充填设备制造厂家为尽可能地满足用户的要求，其结果是一台充填设备附件配件种类繁多，价格昂贵，操作复杂，调整也很困难，很难得到一种高效率和操作方便的机种。因此，选择多台、价格低廉、结构简单的机种比较理想，每台机种都能有效地生产若干个品种，这样选择可能是最经济合算的。

近年来，化妆品充填设备发展也很快，一些专用的全自动充填设备不断出现，这对大规模生产的厂家也是很好的选择机会。

充填设备的作用是把一定量的产品分装充填人容器内，其计量方法分为按体积充填和按质量充填。大多数的充填设备是按体积充填，然后换算为质量，但如果产品内有气泡

存在，充填后质量变化较大。按质量充填技术上困难较大，包装瓶的质量有时也有较大的误差，但近年来，已有精度较高的按质量充填的充填设备出售。

一、充填设备的工作原理

1. 活塞式充填机

活塞式充填机是一种以容积为计量标准的充填设备，其工作原理如图7－1－40所示。

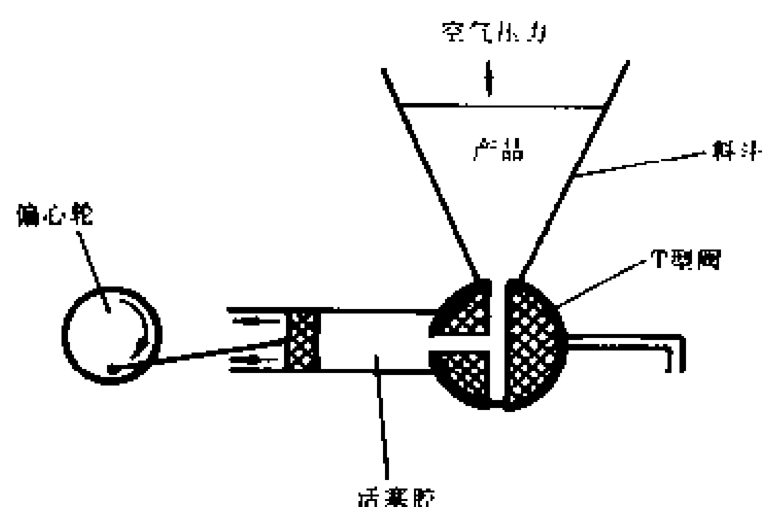


图 7－1－40　活塞式充填机工作原理图

当偏心轮顺时针方向转动时，活塞往外移动，在活塞腔内产生真空，使产品通过T型阀从料斗流入腔内;T型阀逆时针方向转动90°，偏心轮继续旋转，活塞返回初始位置，完成一个冲程时，通过T型阀和灌嘴把产品从活塞腔内推入容器内。它可通过调节活塞和偏心轮连接杆的距离，调节充填容积。只要装上不同的灌嘴可充填各种剂型的产品。小容积充填的循环时间约3～4s，相当于每天8h可充填6000～9000单位。较大容积的充填机，运行速度较快，可达100次循环/min。

以容积为计量标准的充填方法的优点是十分准确，有较好的重现性。这种充填机对充填高粘度的产品较理想，如膏霜充填。对于易起泡，需要在压力下充填的产品更为合适。这种方法灵活性较大，盛放产品的料斗大小可根据需要改变。这种方法的缺点是对低粘度的液体(如须后水)和表观体积会变化的液体不适用。

2. 真空充填机

真空充填机的关键部件是灌嘴的设计。典型真空充填机灌嘴如图7－1－41所示。

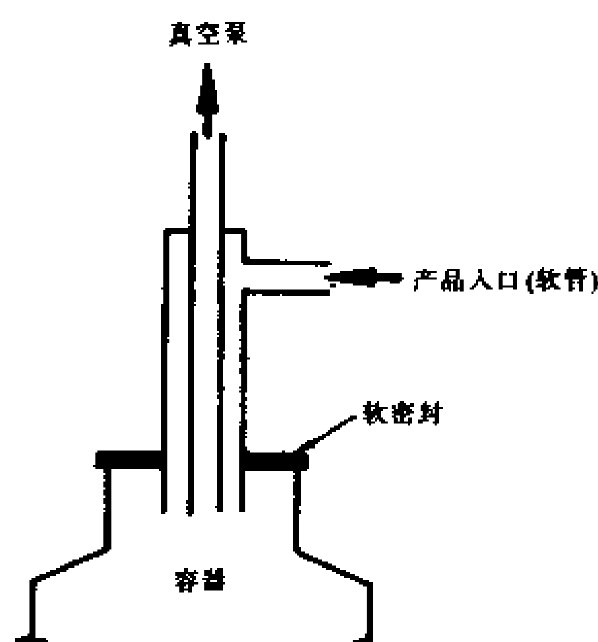


图 7－1－41　真空充填机灌嘴示意图

当容器就位时，真空泵将瓶中空气抽吸，产生局部真空，产品从外管吸入，进入容器内，直至灌嘴的底部与液体接触，这时真空断开，或灌嘴撤离，完成充填。真空充填机的优点是每次充填都可达到相同的液面高度。

真空充填机的缺点是容器必须耐真空，抽真空时不会坍塌，因而容器材质必须由玻璃，聚苯乙烯和类似的材料制成。真空充填不适用于易于起泡的液体，泡沫的生成会造成较大的误差。如要充填易起泡的产品，可使用特制灌嘴，使液体沿容器壁往下流，以减少空气的夹带。

图7－1－42为高速限定液面真空充填机工作原理图。灌嘴的结构如图7－1－41所示，除灌嘴外，其工作系统包括图7－1－42所示各附件。市售这类充填机往往是多灌嘴的，充填能力10～40瓶/min，充填容量1～1000ml，瓶口直径2～30mm，容量高度30～260mm。

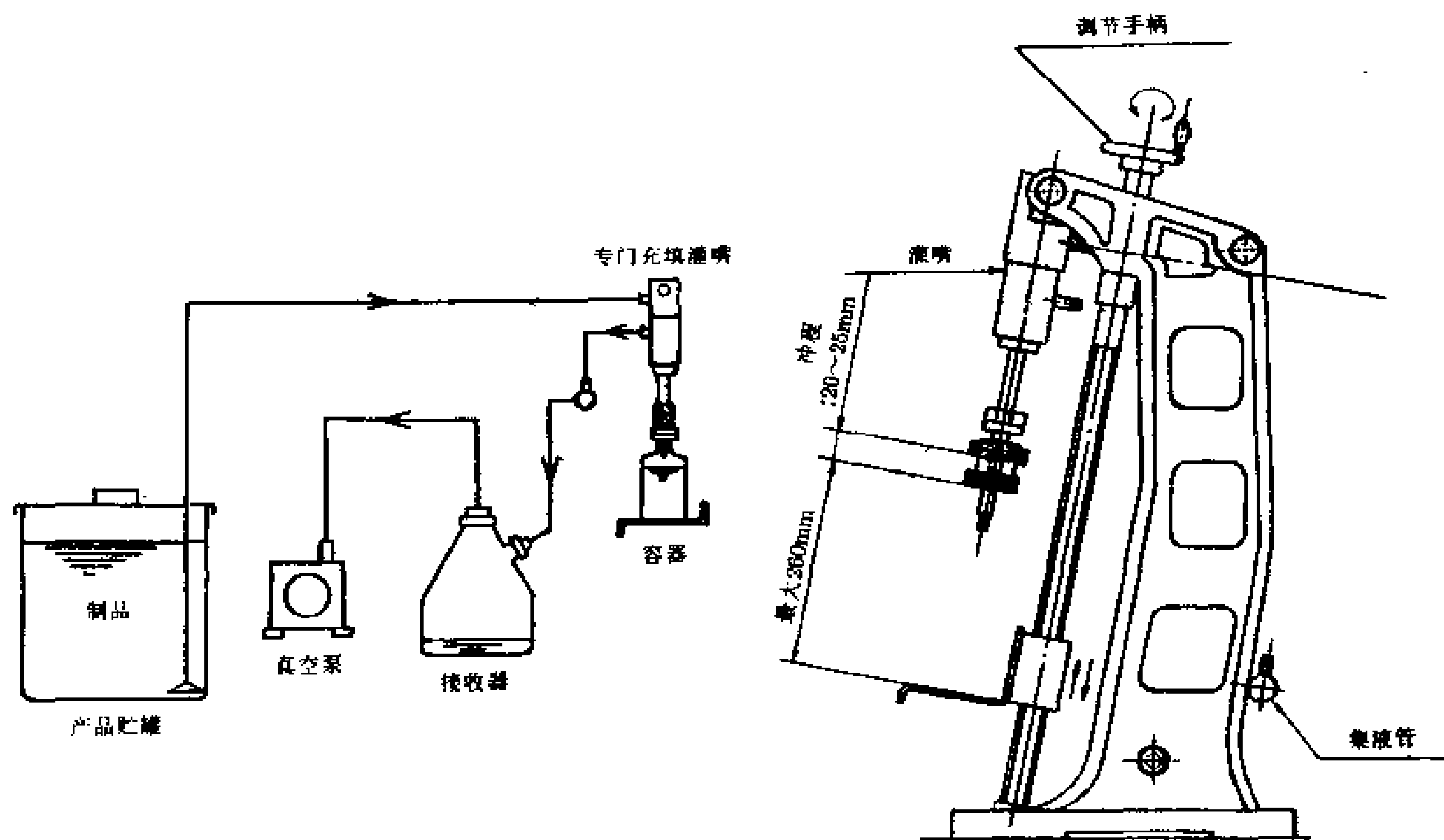


图 7-1-42 高速限定液面真空充填机工作原理

二、各种充填设备

近年来，化妆品充填设备发展很快，从简单半自动膏体或液体的充填机，到全自动化电脑控制自动化灌装生产线、全电脑控制万能花样灌装机，种类繁多，充填速度很高，例如一些多头的液体灌装生产线灌装速度可达240瓶/min。

(一) 膏体灌装设备

膏体灌装设备包括：小型半自动膏体灌装机、容器旋转式膏体灌装机、容器和灌嘴旋转式灌装机、金属管灌装机、塑料管灌装机、复合管灌装机、膏机脱泡灌装机、电脑万能花样灌装机和灌装线，以及膏体自动灌装生产线(图7－1－43)。

膏体自动灌装生产线包括：从转盘自动将瓶送至灌装机头，在运送过程中喷码，打印出生产批号和日期；自动定量充填后，并以特殊塑料辊刮平膏面；自动贴封面纸，自动完成旋盖，并由传送带运走。灌装容量由20～125g或50～500g；灌装能力最高可达60个/min(机械能力)，因膏体性质及容器的形状而变化。

近年来，为了减少充填时在瓶内死角残留空气，已发展了一种容器和喷嘴同时旋转，可一次进行充填，适用于一切容器，最适合于容易发生气泡的锚型瓶的充填。

(二) 液体充填设备

液体充填设备包括半自动活塞式充填机、半自动真空液体充填机、液体自动灌装生产线、高速电子灌装机和全自动高速灌装线。近年来，液体充填设备发展主要体现在自动化程度大大提高、生产线成套配备和高速化等方面。

图7－1－44为液体自动灌装生产线平面图。从加瓶开始，经过空气清洗器除静电，自动充填、加中盖，自动旋盖等一周的循环后，完成灌装、加盖等操作。液面控制可选用空气

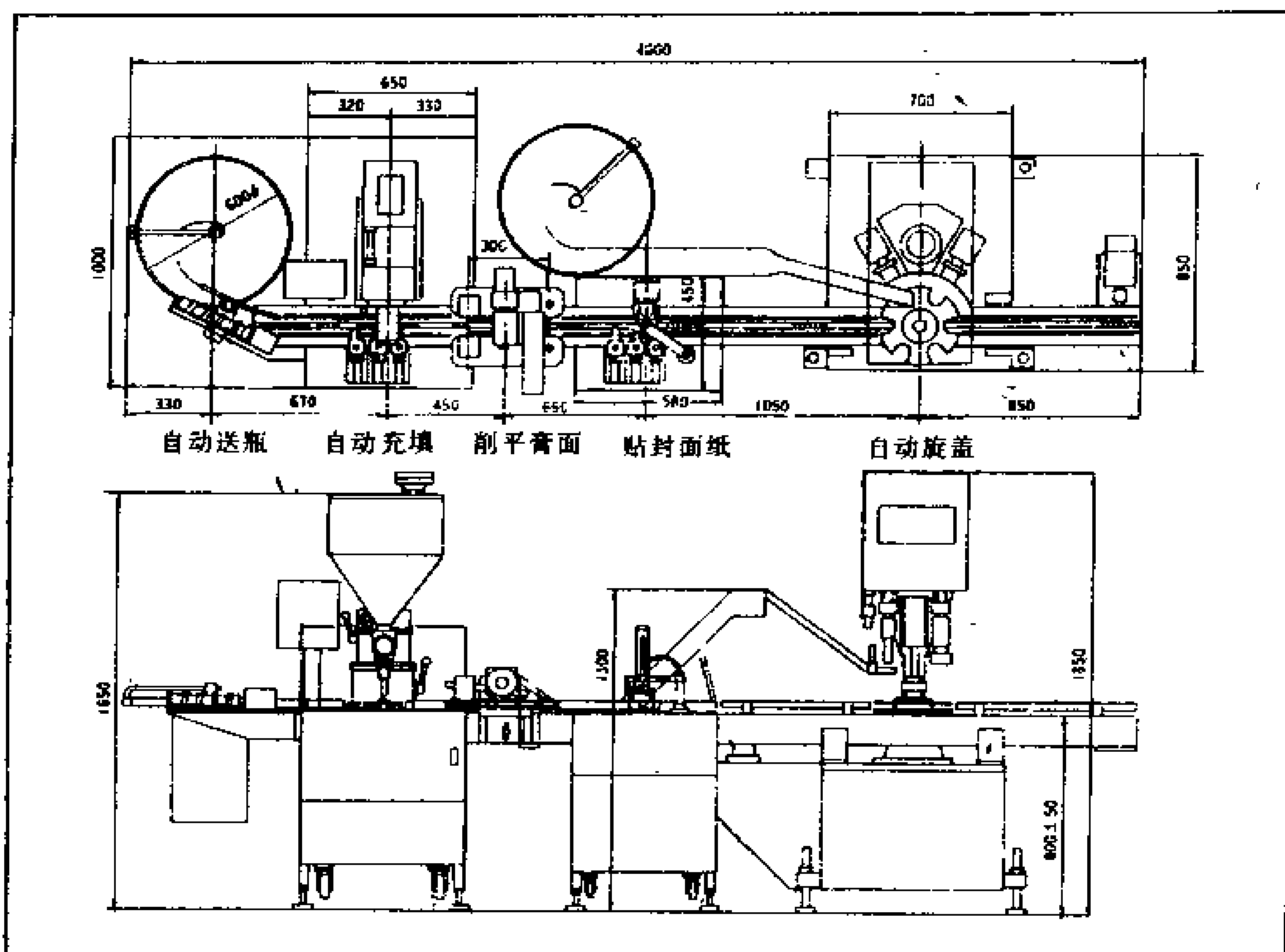


图 7－1－43　膏体自动灌装生产线

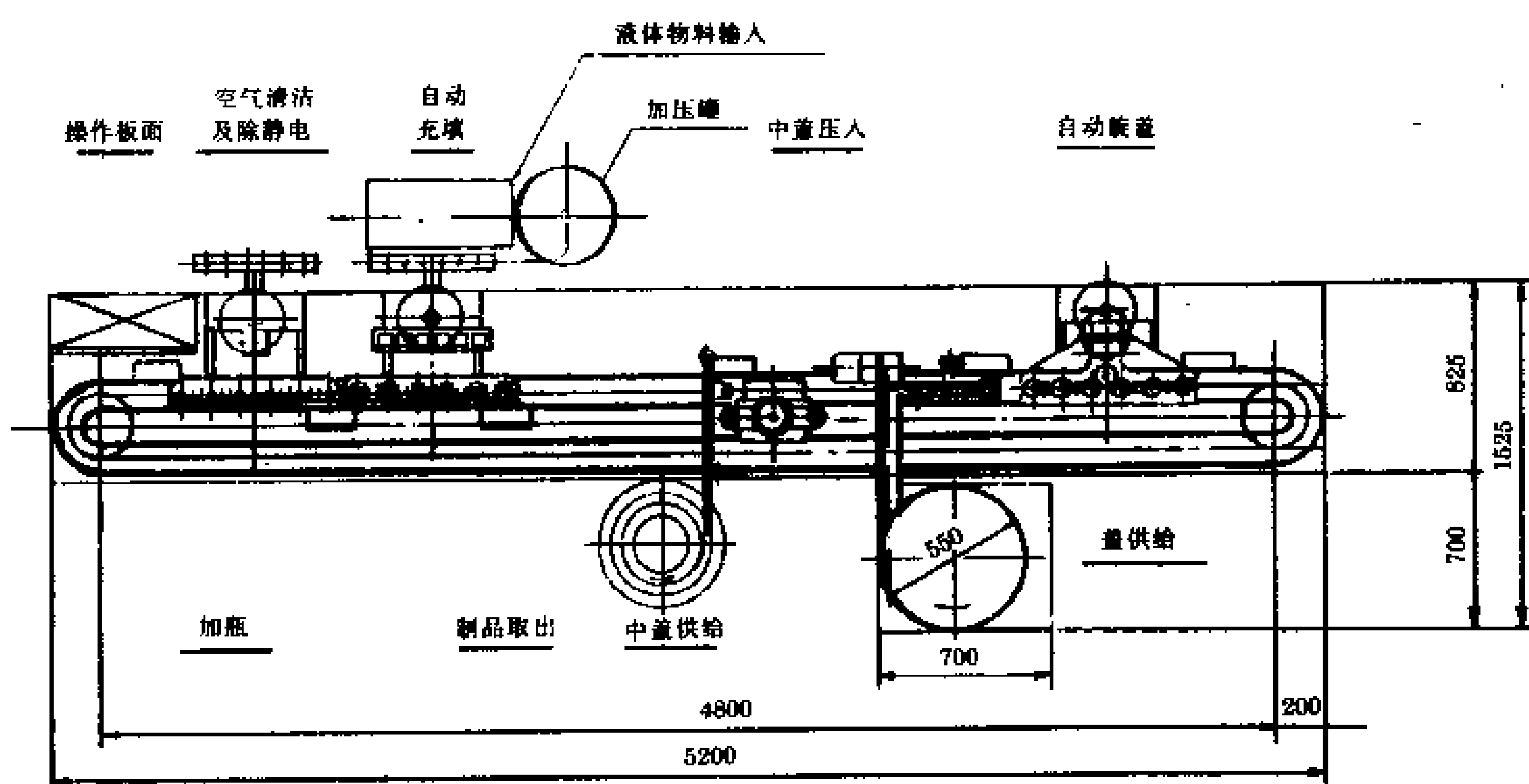


图 7－1－44　液体自动灌装生产线平面图

传感式、真空式或落差式的灌嘴。图7－1－45为液体自动充填机的控制回路和灌嘴开闭动作示意图。根据容器容积不同，灌装容量12～60个/min。

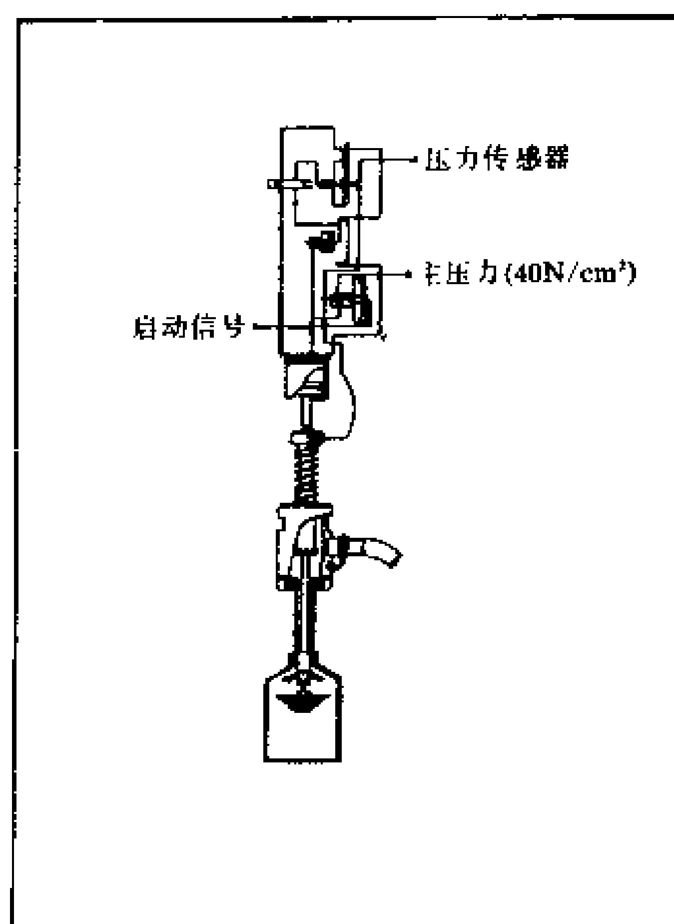


图 7－1－45　液体自动充填机控制回路和灌嘴开闭动作示意图

第七节　制造粉饼用压饼机

粉饼制品已成为粉类化妆品的主要剂型。近年来，粉末化妆品的成型制造几乎全部使用自动成型机。其中包括全自动压饼机、小型自动成型压饼机和试验用粉末成型机(图7－1－46至图7－1－48)。

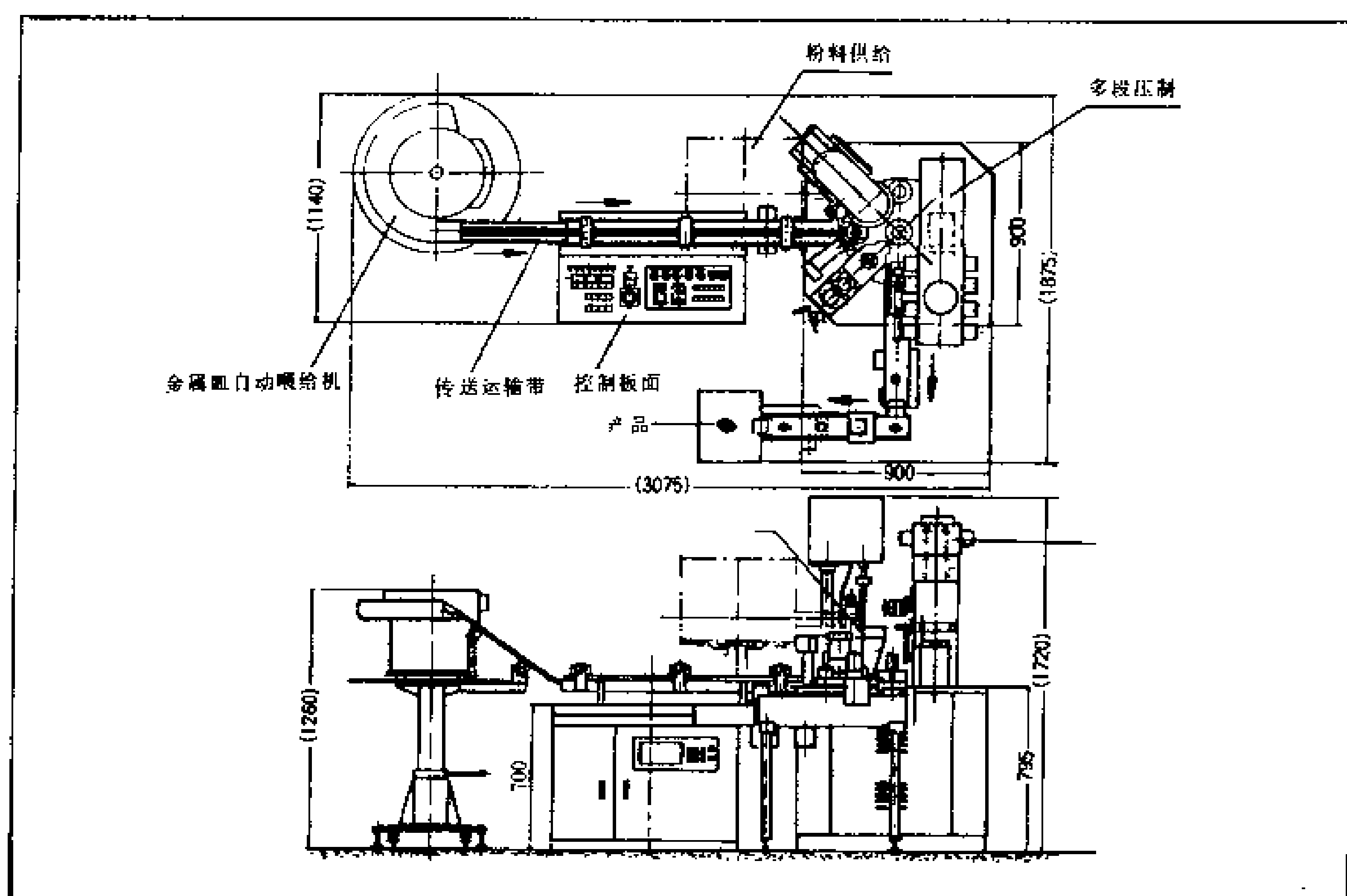


图 7－1－46　全自动压饼机

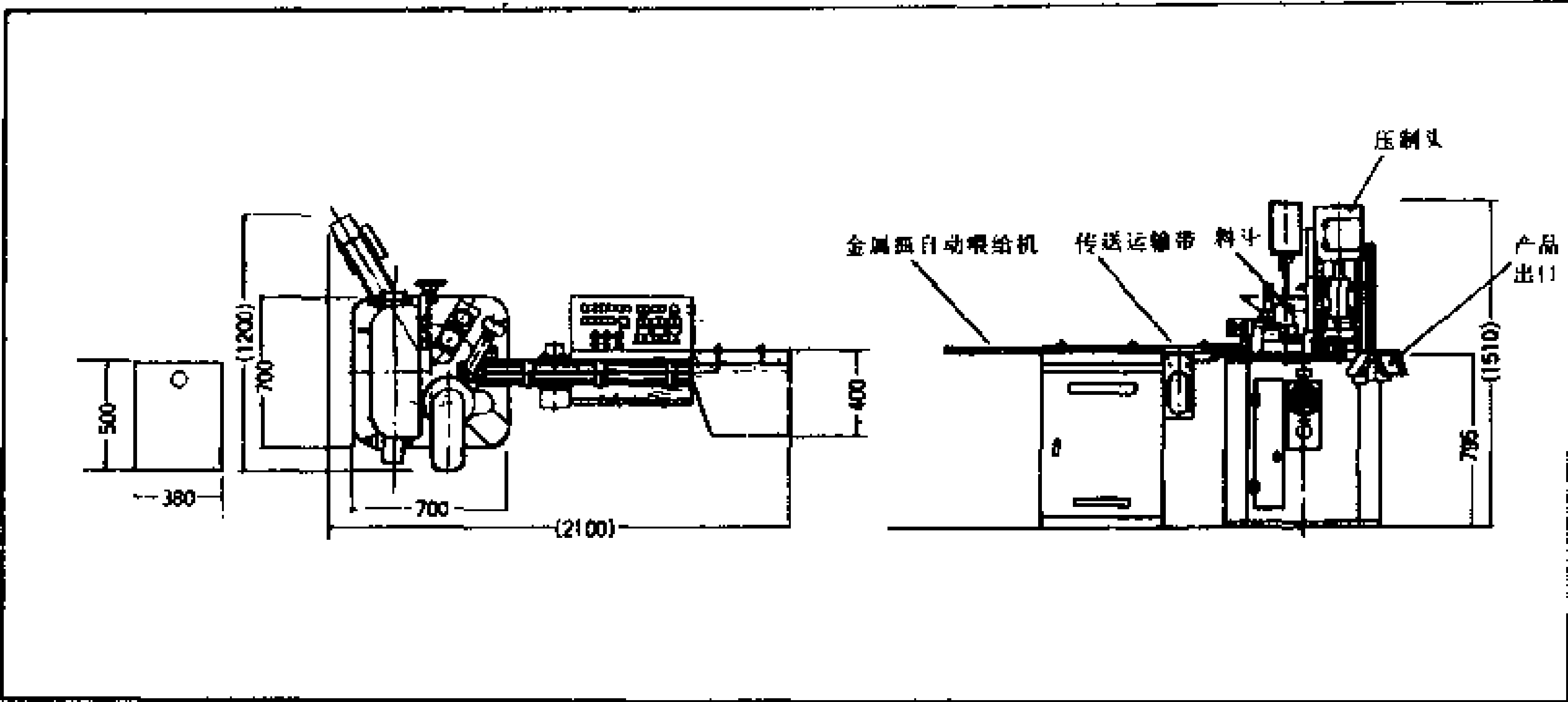


图 7－1－47　小型自动成型压饼机

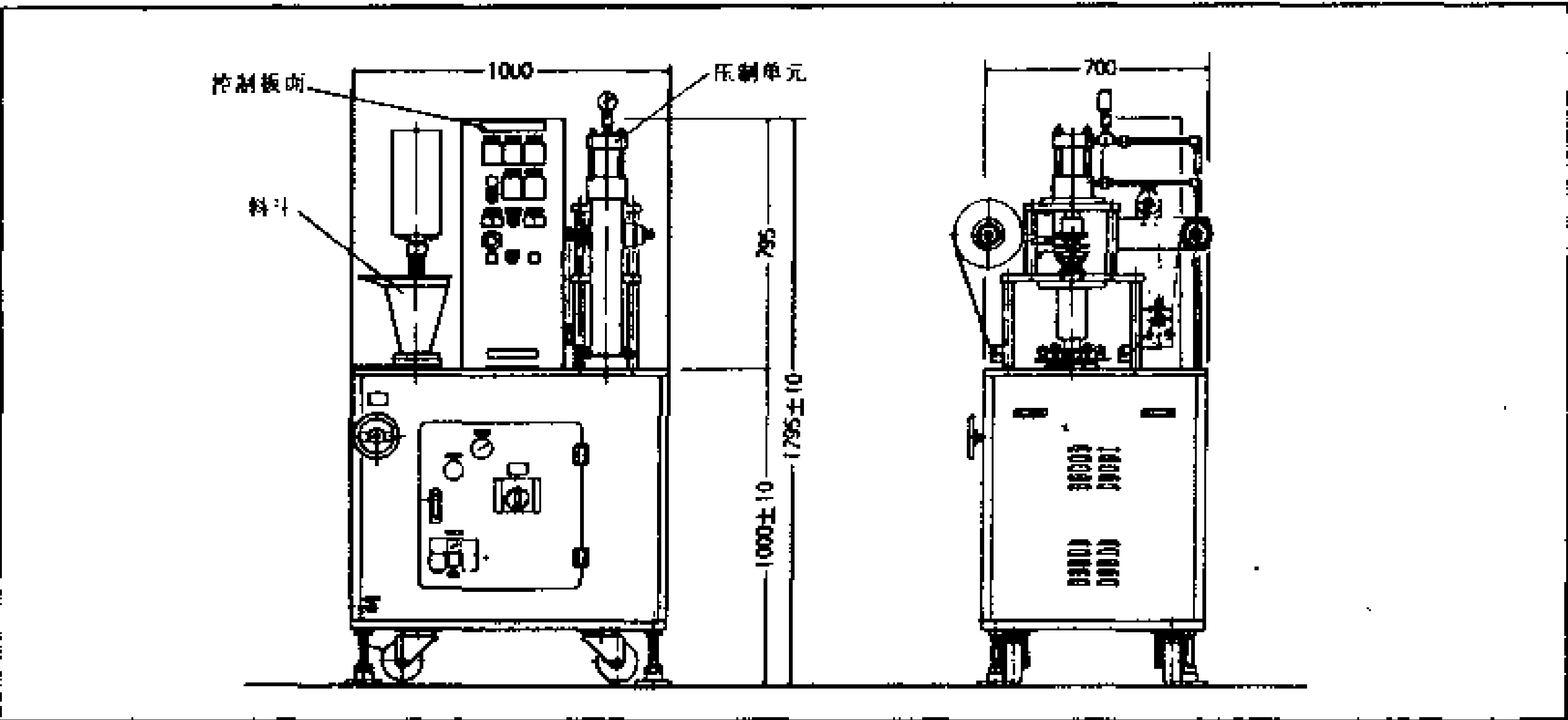


图 7－1－48　试验用粉末成型机

这类粉饼压饼机的操作过程有：自动喂给机自动地将金属皿喂入，由传送运输带送至充填位置，由装料斗向金属皿中投入一定量的粉末，再转至油压系统，在模内加压成型，随后取出成型样品，以后，装置会将模具自动清扫，再次供给金属皿，连续循环运转。有的压饼机是多段压力机，全部自动控制。最大压力可达3t，生产能力可达10～40块/min，小型实验室设备3～6块/min。它操作简便，节省人力，质量可靠，生产效率高。

第八节　其他化妆品生产设备

一、物料输送设备

尽管化妆品生产多数是间歇式生产，但整个生产过程的管道化和流体定量输送可减

少生产过程中的污染，提高生产效率。在生产线中物料的输送主要依靠各类泵。化妆品生产过程中主要使用不锈钢离心泵、隔膜泵、往复泵和齿轮泵。有关这些泵的结构和工作原理可参看一般化工有关资料。

离心泵是最常使用的输送机械，它主要适用于低或中等粘度的液体，对于易生泡的液体也不适用。离心泵流量较大和均匀，但压头不高。

涡轮泵工作原理与离心泵相同，但叶轮与腔体间隙较小，产生的压头较高，流量均匀，但较小，对输运物料有一定剪切作用，可用作静态混合器的加压泵。在输送聚合物溶液时，可能会由于剪切作用使聚合物降解。

隔膜泵是利用隔膜交替地向两边弯曲，以吸入和排出被输送液体。隔膜泵腔和隔膜可使用防腐的材料或复合涂层，适用于输送腐蚀性液体和悬浮液。化妆品工业中，隔膜泵常用于输送产品，如由贮罐至灌装料斗。

齿轮泵是利用泵腔体内齿轮的转动，齿轮的外周和两端，与泵体之间只有微小的间隙，使被输送的液体不易漏过，齿轮转动，液体被齿轮带着由吸入口送到压出口排出。齿轮泵产生较高液体压力，宜于输送粘度较大的液体。齿轮泵不适用于运送含固体颗粒的液体。液体计量泵是以齿轮泵为基础的，兼有计量和输送的作用，如用于水处理系统的计量。

二、灭菌和消毒设备

化妆品工业中需要进行无菌生产，对各类原料、生产用水、容器和生产设备都要进行灭菌和消毒处理。一些油脂和水溶性原料可通过加热方法进行灭菌处理；容器和生产设备可通过清洗、化学消毒和紫外线灭菌；稀水溶液可通过超精细过滤除菌。一些化妆品常用的粉体，如滑石粉、高岭土、二氧化钛，氧化铁和氧化锌等粉末原料是常常附有细菌的。粉体灭菌和消毒最有效的方法是辐射消毒。辐射消毒均匀、彻底。由于射线具有很强的穿透力，在一定剂量条件下能杀死各种微生物，其价格便宜，节约能源。它的缺点是一次性投资大，并需要经过训练的专门技术人员管理。一般由辐照中心负责处理。被辐射物质的包装不宜过大，在开封后最好尽快使用完毕，可免除二次沾污。

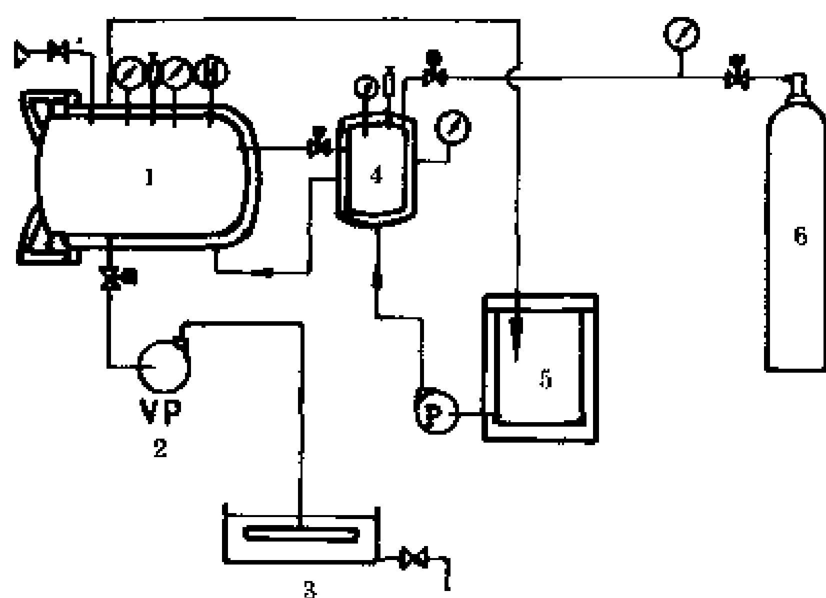


图 7－1－49　气体灭菌设备示意图

1－灭菌器　2—真空泵　3—气体吸收池
4—气体加热器　5—温水槽　6—气体钢瓶

环氧乙烷气体灭菌装置也较常用于化妆品粉体的灭菌和消毒。这类灭菌设备如图7－1－49所示。

首先，将所需原料放入灭菌器内，密闭后，用真气泵抽除空气，然后，注入环氧乙烷气体，在表压约0.1MPa下保压2～7h，灭菌器外部有夹套装置用温水加热，尽可能使容器保持50°C左右。灭菌结束后，放出气体。为了不向大气散发气体，可排人水中进行吸收。对于粉末原料等所吸收的气体，可在常压下再用真空泵充分抽吸，然后放人无菌空气，取出粉末原料，封装贮存。

紫外线消毒设备一般只适用于环境空气和容器表面的消毒。它对于水的消毒效率较低，并随水层的厚度和流量变化。

第九节　化妆品生产中几种典型生产工艺流程和设备

化妆品的品种和剂型多种多样，按照其剂型和所用设备可分为：间歇式乳化生产工艺、连续式乳化生产工艺、唇膏生产工艺、化妆水生产工艺、粉饼生产工艺等。唇膏生产工艺已在第六篇讨论过。

一、间歇式乳化生产工艺流程

间歇式乳化生产工艺流程如图7－1－50所示。它是最常用的生产膏霜和乳液的生产工艺，一次投料量可由几公斤(小型设备)至4t，是较现代化的设备，完全自动操作的真空乳化设备。

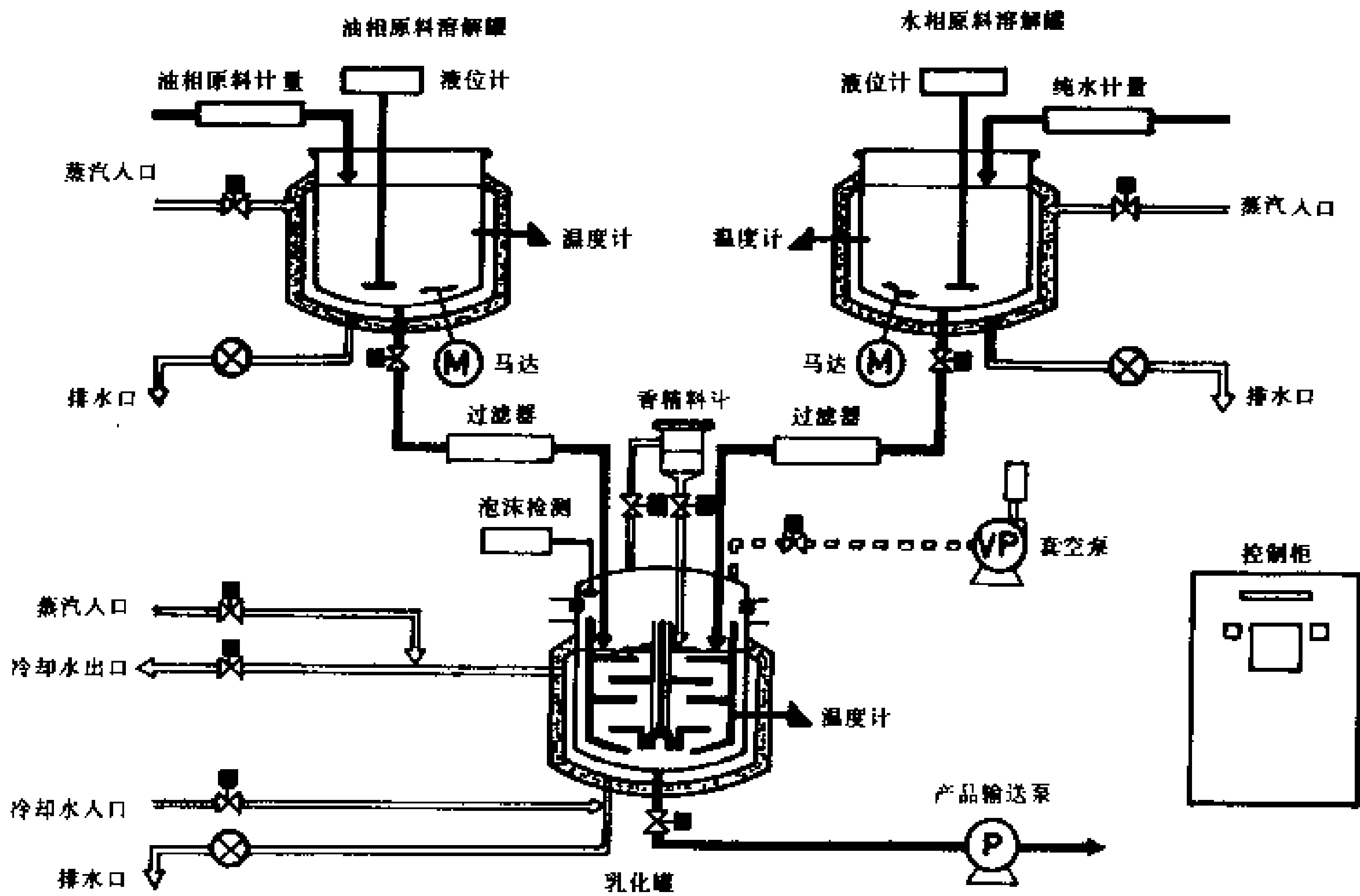


图 7－1－50　间歇式真空乳化工艺流程图

如图7－1－50所示，油溶性和水溶性原料分别在油相和水相原料溶解罐内熔化或溶解，温度一般保持在80℃左右。加热时一般用水蒸气加热较均匀。加热至一定温度的水相和油相原料通过过滤器被加至乳化罐内进行一定时间的搅拌和乳化。乳化过程中，乳化罐内保持一定的温度(如75～80℃)，在这过程中可进行均质搅拌和真空脱气。然后，向夹套通入冷水，冷却到一定温度后(如50℃)添加香精，继续冷却至一定温度后停止搅拌，恢复常压后即可出料。

进行真空乳化，乳化罐内的原料没有蒸发损失，可生产无菌产品。此外，即使搅拌较快，产品中也不会有气泡产生，这可使乳化过程迅速完成。由于产品内不含气泡，即使长期地贮存也不会被空气氧化，在灌装时也不会影响计量。

真空乳化罐的搅拌桨叶的形状、安装方式和转速均因产品品种不同而有不同的要求，应选择最合适的搅拌器(图7-1-33)。

在大规模的生产中，一些公司设计和使用有余热回收系统的节能乳化设备，这可节约热能10%～20%。

二、连续乳化生产工艺流程

连续乳化生产工艺流程，如图7-1-51和图7-1-52所示。首先，原料在槽中溶解或熔化，再将料液在预乳化槽中进行乳化。预乳化后的原料用定量泵定量地送入“迷宫式”静态混合器或管式静态混合器、高压均匀器、均质阀门等进行乳化。如果配备两个预乳化罐则可进行连续乳化。这类设备都有冷却夹套，可进行强迫冷却。图7-1-51为“迷宫式”静态混合器构成的乳化设备。图7-1-52用管道式静态混合器，或高压均质阀作为乳化器。图7-1-53采用超声分散器作为乳化器的流程图。这类设备的优点是可连续不断地将预乳化的液体进行乳化，它的效率较高，只要控制好定量泵和流量，均可获得符合要求的产品。对于易产生气泡的产品的生产，其产品的质量不如真空乳化(含有气泡)。这类设备较适用于生产乳液类制品。

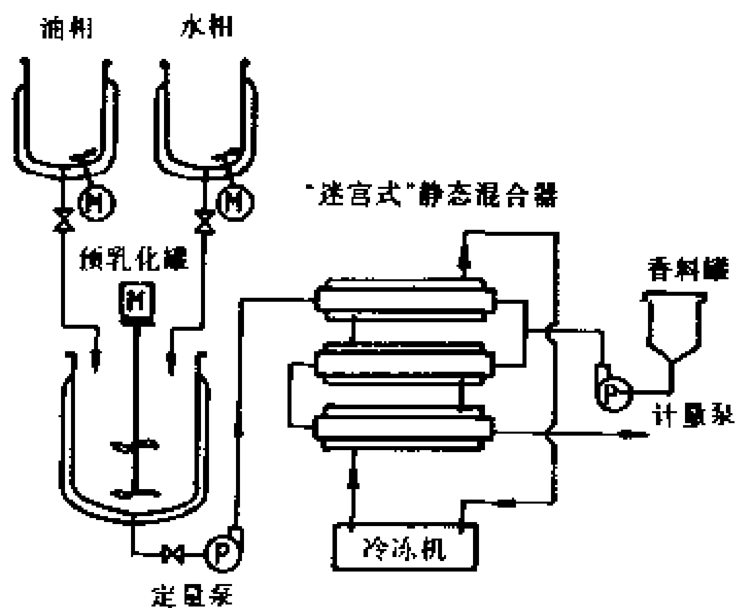


图 7-1-51 由连续乳化器生产乳化物的工艺流程

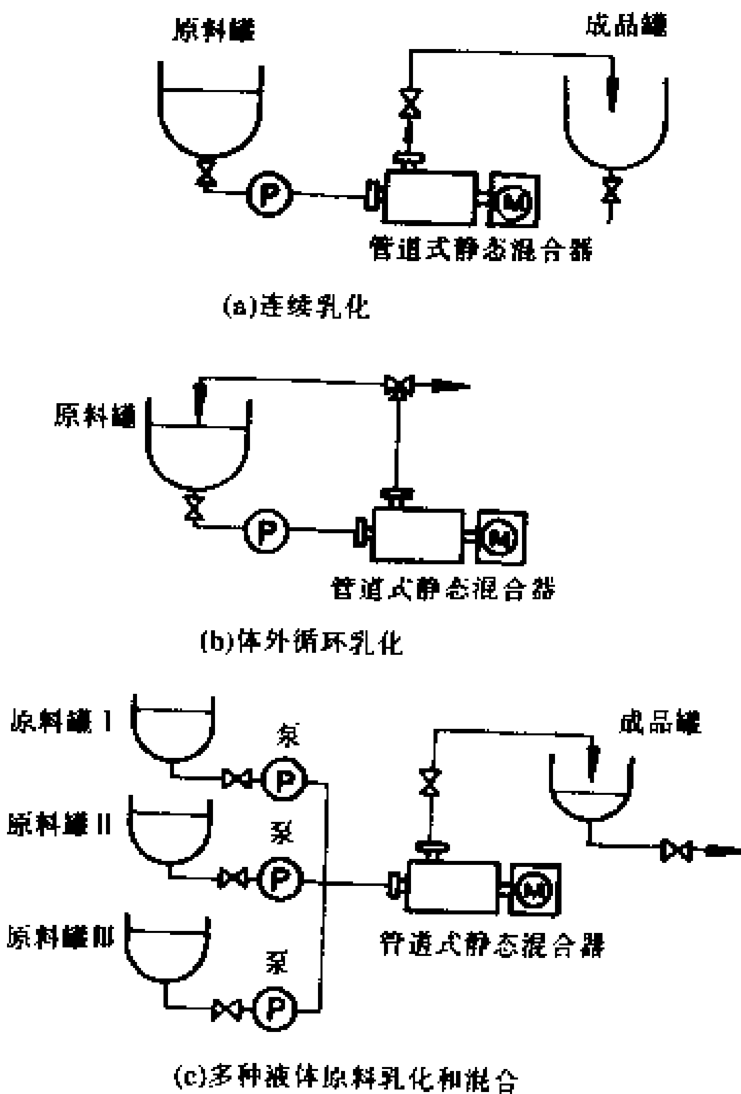


图 7-1-52 利用管道式静态混合器连续乳化和混合工艺流程

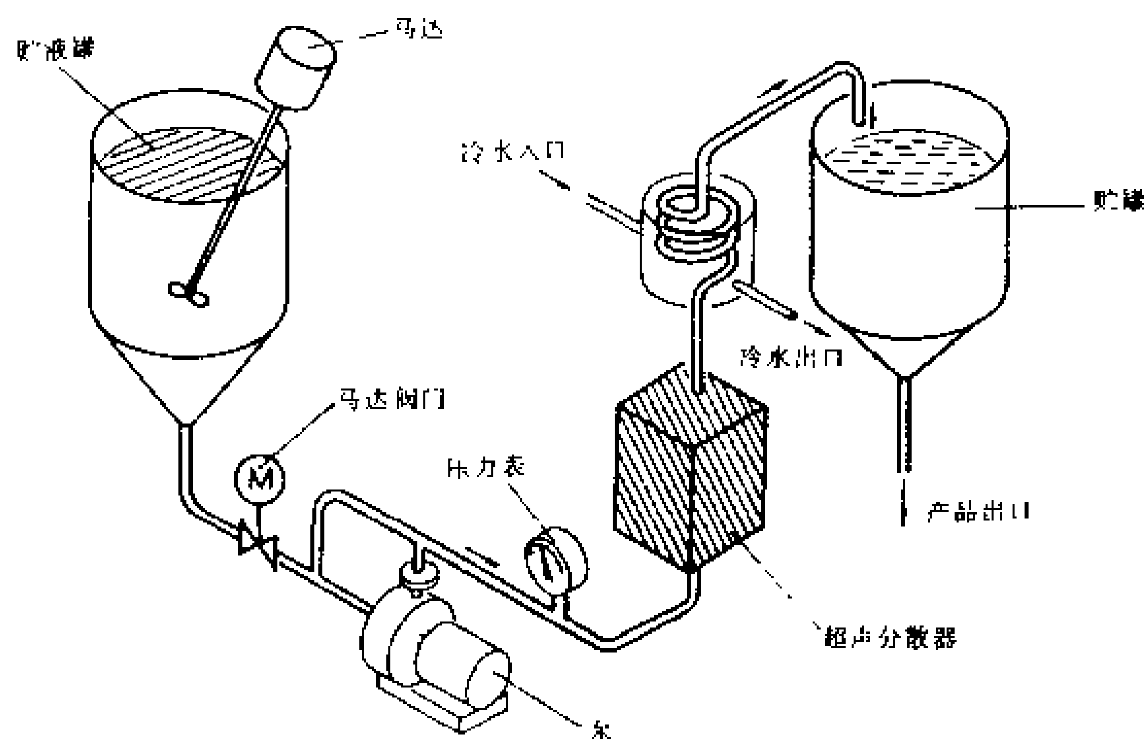


图 7 1－53 采用超声分散器乳化工艺流程图

二、化妆水生产工艺流程

化妆水类产品生产工艺流程如图7－1－54所示。生发水、古龙水和香水等产品的工艺流程也相似，只是含醇量多时应考虑生产过程使用防火和防爆设备。

化妆水的生产过程主要是添加表面活性剂使香料加溶。先将物料搅拌至完全溶解和分散，进行陈化处理，冷却后过滤，贮存，分装。陈化和过滤是生产过程中主要的单元操作。过去，不设冷却槽，而在配料槽或陈化槽中加入大量吸附剂(碳酸镁、滑石等)。吸附剂吸附过剩的香料后沉淀下来，过滤上层清液后，即制得化妆水。近年来的趋向是尽可能地减少吸附剂的投料量，而采用使料液冷却的方法析出香料，并进行过滤除去。夏天生产的化妆水，遇到冬天或寒冷地区的话，不含醇或含醇量少的化妆水原液中香料的溶解度会明显地降低，容器底部有沉淀析出而成为不合格产品。为此，必须先冷却到一定低的温度使之充分析出沉淀后再行过滤。

过滤的介质有陶瓷、预涂层材料、滤纸和滤膜等多种形式，这些介质都会吸附一些色素、香料等。过滤前后的颜色和气味都会略有变化。在配方和工艺设计时应考虑到这种因素。

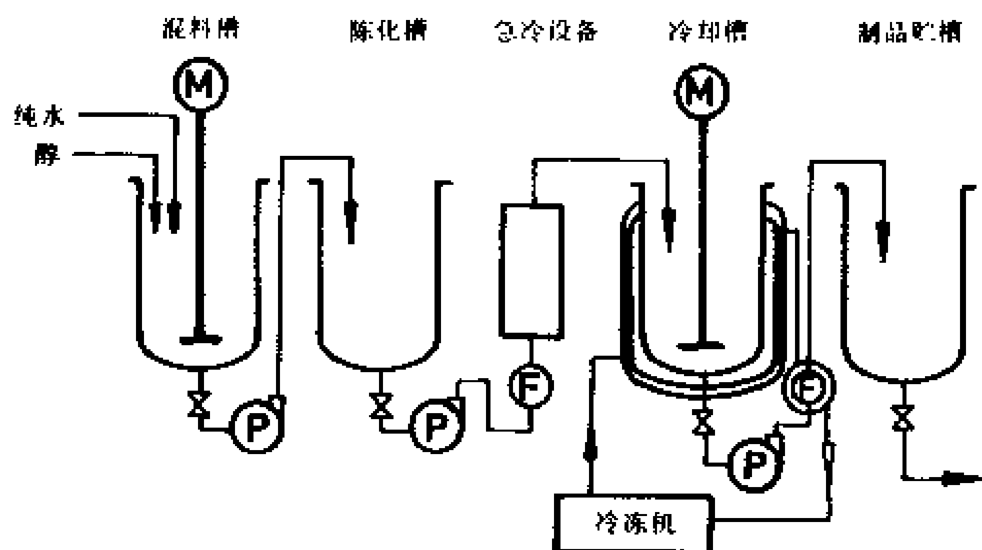


图 7－1－54 化妆水生产工艺流程

四、粉类制品生产工艺流程

近年来，粉底霜、粉饼和眼影粉等粉类制品的销售额明显地增加。此类制品生产设备也发展很快，生产用机械设备多种多样，其生产的一般流程如图7－1－55所示。这类产品生产的关键问题是粉末混合均匀和压制成型的工艺设备。

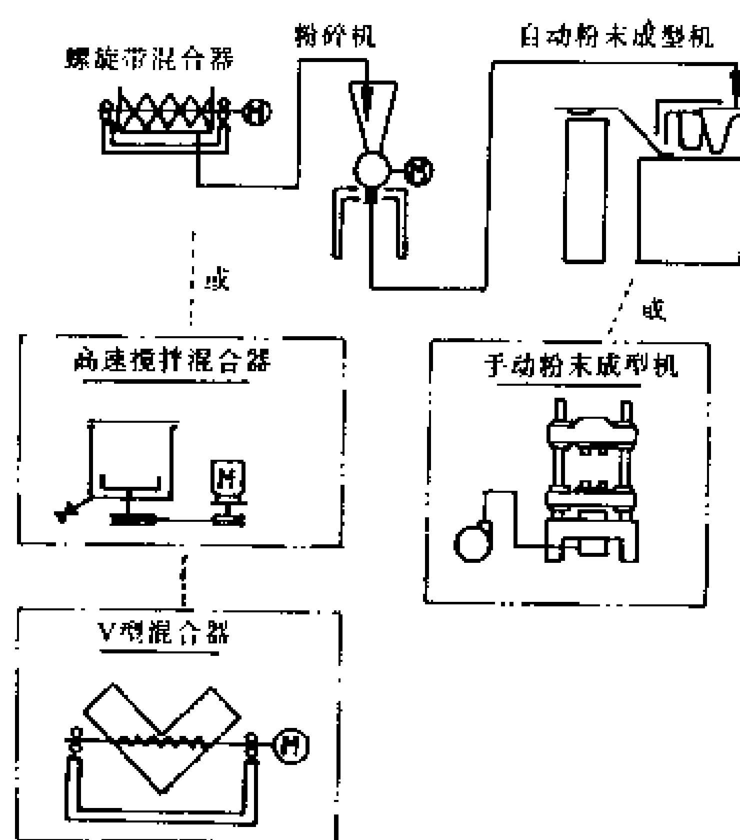


图 7－1－55　粉饼类产品生产工艺流程

参 考 文 献

〔1〕 W.lkinson, J.B. eds, Fhe Manufacture of Cosmetics, in Harry's Cosmeticology, 7th, Chemical Publishing Company, Inc., New York, 1982, pp. 757～799

〔2〕 Knowlton, J. et al, Hand book of Cosnetic Science and Technology, Elsevier Advanced Technology, Oxford, 1993, pp. 365～396

〔3〕 Fowder, H.W., Powder Mixing, in The chemistry and Manufacture of Cosmetics, deNavarre, M.G. eds, Continent Press, 1975, pp. 121～140

〔4〕 日本化妆品科学研究会编，《最新化妆品科学》，第Ⅶ篇《制造机械》，639～662页，1982。

第二章　气溶胶制品的生产技术和工艺

从物理化学严格的定义考虑，气溶胶是指固体或液体的微粒子在空气或气体中的胶体状态的分散体系。在早期开发的气溶胶制品(Aerosol)的是指如杀虫剂和喷发剂等制品，然而，随着气溶胶制品工艺和设备的发展，出现了泡沫和其它喷射式的制品，因此，现在把利用气体压力将封入耐压密闭容器中的液体或流动性软膏和乳液，或粉剂喷出分散为细微雾状物或均匀泡沫的制品统称为气溶胶(或气雾制品)。事实上，这类产品更准确的名称应为加压制品(Pressurized products)。其它一些方法，如手按式唧筒泵也可产生喷雾。气溶胶这类制品生产技术和工艺已广泛地应用于化妆品、药品、食品、杀虫剂、油漆、其它家用和工业用制品。

第一节　气溶胶制品的种类、特性和发展状况

每种气溶胶制品都包括耐压密封容器、喷射内容物、推进剂和阀门等。这类产品品种繁多，可按产品的用途或喷出状态进行分类。

一、气溶胶制品的分类

气溶胶制品按用途及其喷出状态可以有如表7－2－1的分类。

表 7-2-1　　气溶胶制品分类

喷出状态	产品实例
气雾状制品	化妆品：喷发胶、除臭剂、止汗剂、古龙水、花露水、香水、润肤乳液、收缩水、口腔清新剂 药　品：口腔或鼻喷剂(吸入)、冷冻止痛剂 日用品：油漆、车蜡、家具光亮剂、衣领净、空气清新剂、炉子清洁剂、家用杀虫剂、烫衣服用喷剂 工业用品：脱模剂、汽车玻璃清洗剂和防雾剂
粉末状制品	化妆品：爽身粉 药品：粉末喷剂
泡沫状制品	剃须泡沫、定型摩丝、染发摩丝、泡沫型烫发水
流出型制品	化妆品：膏霜和乳液、牙膏 工业用品：滑润剂、冷冻剂、积碳和阻塞清洁剂、刹车清洁剂、发动机脱油剂、膨胀剂、密封剂

二、气溶胶制品的特性[1,2]

气溶胶制品作为一种剂型的制品已在化妆品、药物、日用品和工业用品中广泛使用。

由于它具有一些与其他剂型不同的特性，所以，在过去的20多年里一直发展较快。

(一) 气溶胶制品的优点

① 气溶胶制品密封性好，所充填的内容物不会蒸发，不会受外界微生物和灰尘的沾污，可防止产品(一些香精和易氧化的物质)氧化，只要内容物对罐体无腐蚀作用，可较长期贮存而不变质，货架寿命可长达3～30年。

由于密封性好，即使容器倒置或翻倒也不会泄漏，并可制成不同大小的包装，便于携带和存放。

② 使用方便。一些深颜色、碱性和化学活性的产品不需与人体接触即可喷射到目标上，例如使用气溶胶型油漆，不需要漆刷、吊桶、擦布和清洗剂，只要稍稍摇匀，按动阀门，油漆便可按需要喷至物体表面，无需专门的训练也能达到较好的效果。

喷雾剂的方向性强，如杀虫剂甚至相隔5m也可喷杀黄蜂和蚊蝇等害虫。

③ 可控制阀门开启时间，控制喷出量。如果使用计量阀门，可自动控制剂量，最小剂量可达50mg，这时药品使用是很方便的。

④ 气溶胶制品雾化很好。一般情况下，液滴可达10～50μm，这对空气清新剂、杀虫剂和一些经口腔或鼻腔吸入的制品功效的发挥是很重要的。

⑤ 可用于粉末、液体、凝胶、浆状和膏状的内容物，形成均匀的喷雾、泡沫或液流状流出物，方向性强，可喷至一些不能直接触及的地方，更充分发挥其功效。

⑥ 随着制罐和充填工艺的发展，其成本价格可与其他剂型产品竞争。

(二) 气溶胶制品的缺点

① 气雾剂制品雾化很好，使用者可能会吸入人体，有时会引起刺激作用，例如杀虫剂和止汗剂等。

② 气雾剂制品属易燃易爆品，加热至60～105°C时容器压力会超过安全值或被破坏。一些气雾制品是具有可燃性，运输过程应以危险品处理。现今我国规定在乘坐飞机和火车时不能随身携带。

③ 使用时，特别是含粘胶或树脂的制品，有时阀门容易堵塞，喷雾效果变坏。由于容器内有0.2～0.6MPa压力，在生产和运输过程中，偶尔发现推进剂会有慢慢泄漏现象，使瓶中压力下降，为此，要求生产工艺和产品检验应更为严格。

④ 这类产品在制罐过程中能耗较大，推进剂液化石油气也是燃料，故整个产品生产能耗较其他产品大。

⑤ 气溶胶制品使用时向空气释放出气体和有机化合物蒸气，对空气造成污染。尽管氟利昂类的推进剂已开始禁用，但仍然受到公众的批评。

综合考虑气溶胶制品的优点和缺点，作为一种使用方便的剂型，它还是不断地在发展。生产厂家认为爆炸和可燃是气溶胶制品的主要危险，面消费者更多地关注的是气雾的吸入和可能的毒性，对于环保工作者对推进剂和低挥发性有机化合物特别注意。

三、气溶胶制品的发展情况[3~5]

尽管加压充填产品的专利可追溯至1899年，但到本世纪40年代加压充填原理才应用于消费品。在1943年，作为鼠疫控制的结果，Goodhue和Sullivan取得了便携式气溶胶分

散制品的专利，这种气溶胶制品是将杀菌剂和二氯二氟甲烷充填于厚的金属容器内，容器内压力为0.483MPa，容器装有旋式阀门和喷嘴，使用时通过开关阀门，控制喷雾大小。在1947年，美国已有薄壁马口铁容器的气溶胶制品出售。这类便携式的气溶胶型杀虫剂，当时主要供应美国军队使用。在第二次世界大战后，气溶胶的容器和阀门有了较大的发展，每年充填气溶胶制品的数量激增，到80年代中期达到最高峰，现在增长速度开始缓慢下降(表7－2－2)。表7－2－3为世界各国气溶胶制品的人均消耗量的比较。

表 7-2-2　　世界各国气溶胶生产量　　(单位：百万罐)

国家 \ 年度	1970	1980	1985	1988	1989	1990	1991	1992
奥地利	22	39	44	50	50	40	38	36
比利时	39	72	125	108	122	137	174	175
丹麦	13	13	14	17	20	22	24	26
芬兰	20	18	23	21	20	19	15	14
法国	254	429	577	651	634	570	535	563
德国*	401	462	629	609	617	684	693	698
希腊	11	28	29	28	28	25	23	22
爱尔兰	8	2	5	5	5	5	5	5
意大利	138	252	286	300	256	265	266	277
荷兰	90	175	169	196	203	203	209	277
挪威	13	10	8	8	5	9	9	10
葡萄牙	4	28	30	40	25	29	26	26
西班牙	37	151	157	206	213	205	208	196
瑞典	23	10	15	15	16	15	15	14
瑞士	51	47	51	46	38	35	36	36
英国	304	498	697	841	804	771	837	880
西欧总数	1428	2234	2859	3141	3056	3034	3113	3193
美国	2623	2162	2509	2906	2912	2883	2814	2989
加拿大	140	135	150	142	132	116	127	127
阿根廷	43	94	90	103	78	86	124	150
巴西	33	101	79	90	112	66	78	70
墨西哥	19	71	46	41	55	55	65	65
其他美洲地区	15	145	129	164	140	135	110	110
澳大利亚	72	135	139	170	162	142	141	141
新西兰	13	13	13	17	17	16	19	141
日本	194	311	360	484	523	570	595	621
南非				113	100	109	113	118
非洲其他国家	40	208	243	187	170	170	160	160
前苏联						414		
其他	183	658	700	915	880	526	1000	1075
全世界总量	4803	6267	7317	8473	8337	8322	8459	8840

* 1970～1990年为联邦德国产量。

表 7-2-3　一些国家气溶胶人均年消耗量

国家或地区	年人均消耗量/罐	国家或地区	年人均消耗量/罐
美国和加拿大	11.1	中国台湾	2
西欧	8.5	南美洲	1.4
澳大利亚和新西兰	7.6	全非洲	0.5
日本	5	西南亚洲	0.5
南非	3.9	东南亚洲	0.5
韩国	2	中国	0.1
英国	12.8	印度	0.05

1989年，我国气溶胶实际总产量约2000万罐，产值1.8亿元。1990年气溶胶产量4800万罐，产值4.32亿元。1991年气溶胶产量约达9600万罐左右，产值近6.4亿元。1993年气溶胶产量约达1.92亿罐，产值约达17.28亿元。我国人均气溶胶消耗量为0.1～0.15罐。仅多于印度，低于亚洲其他国家或地区。

在国外，气溶胶制品主要包括家用杀虫剂、油漆、除臭剂、空气清新剂、剃须泡沫、定型发胶和摩丝、止汗剂、蜡类光亮剂和药物，各国的情况有所不同。我国气溶胶制品主要包括家用杀虫剂、定型发胶和摩丝、空气清新剂和药物。

第二节　气溶胶制品的制备原理和构造

气溶胶制品是由产品基质(喷射内容物)、推进剂、容器和合适的阀门所组成(图7-2-1)。产品基质可以是溶液、分散体系、乳液或半固体型；推进剂可以是液化气或压缩气

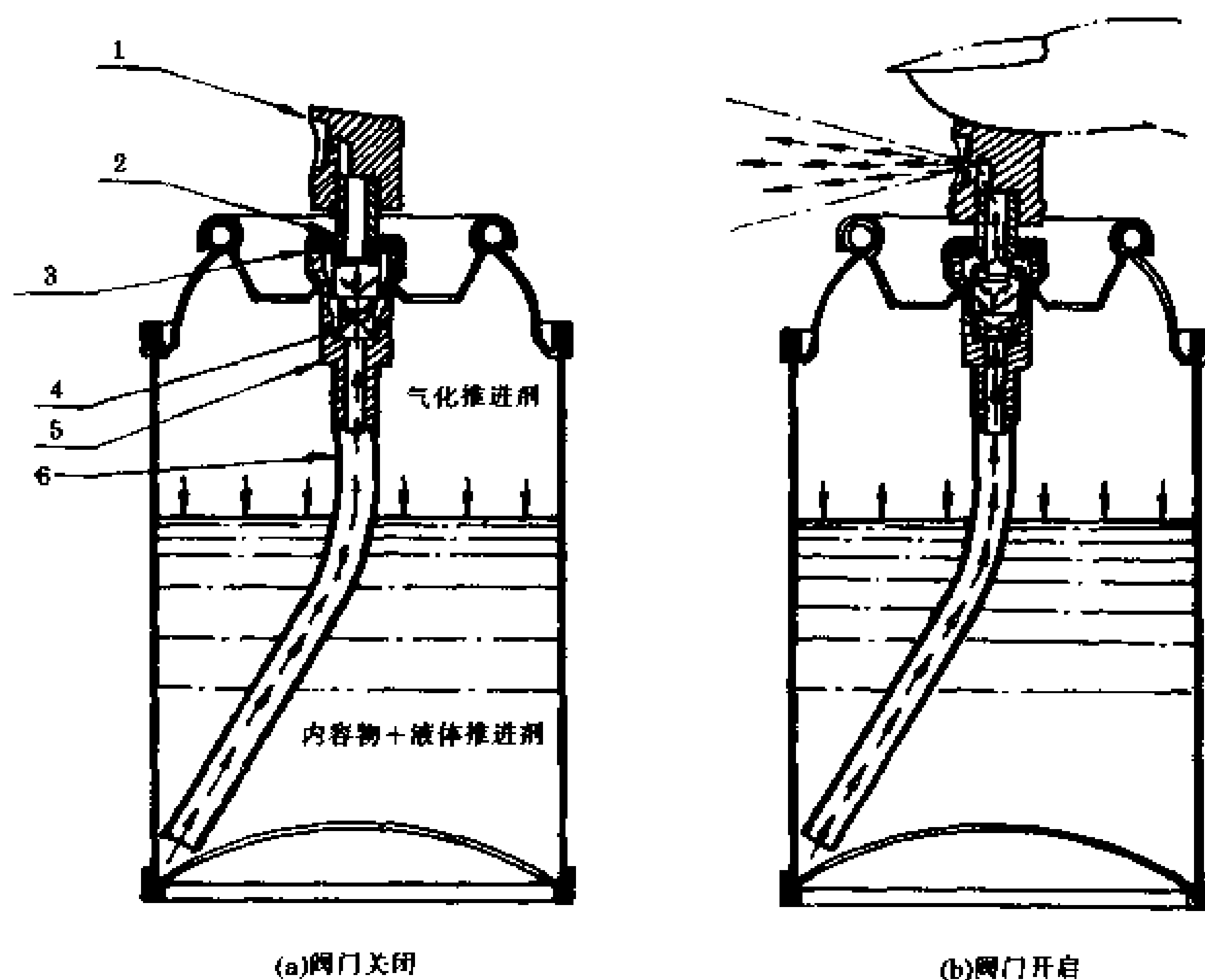


图 7-2-1　溶液型气溶胶体系的工作状态
1—按钮　2—固定盖　3—内垫圈　4—弹簧　5—阀体　6—接管

体。推进剂和产品基质的性质，以及两者与相适阀门和按钮的配合，可喷出雾状、泡沫或半固体浆状产品。

所有气溶胶体系可分成均相体系和多相体系。当产品基质与推进剂或溶剂完全互溶时，形成均相体系，如喷发胶、居室除臭剂、香水和古龙水；当体系的组分不互溶或含有不溶组分时，形成多相体系，如剃须泡沫、脚用喷粉和一些止汗剂等。

一、气溶胶制品的一般制备原理

气溶胶制品的一般制备原理是将产品基质和推进剂(液化气或气体)一同封入耐压密封容器中(图7－2－1)，依靠推进剂的压力将内容物均匀地喷射出来或吐出泡沫。如图7－2－2所示，由于推进剂的压力使容器内处于加压状态，当按压上部按钮时，喷射装置开通，将液层(原液＋推进剂)喷射出，松开按钮时，喷射装置关闭，喷射停止。

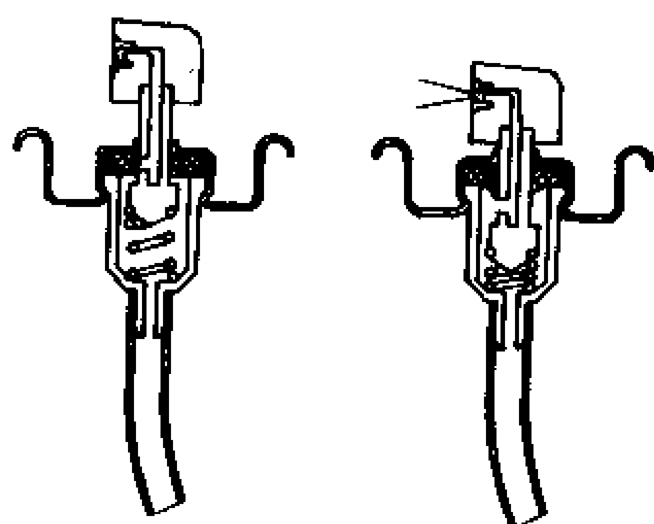


图 7－2－2 阀门开关机构

二、利用液化气作推进剂的气溶胶体系

液化气是气溶胶最常用的推进剂，包括含氟或氟氯的碳氢化合物和碳氢化合物。在液化气的气溶胶体系中，推进剂呈液态，在容器内产生的压力应看作是它的蒸气压，在恒温下，只要容器内有液态推进剂存在，容器内压力就应保持恒定。在气溶胶使用过程中，液面下降，气态的推进剂将占有更大的体积。使容器压力暂时下降；当压力下降后，破坏了容器内气－液平衡，液相推进剂会蒸发，重新建立气－液平衡，使压力保持该温度下液相推进剂的蒸气压，即恢复原有的压力。只有当液态推进剂用尽时，容器压力才会下降。因而，利用液化气作推进剂的气溶胶体系像一个压力贮存或缓冲器体系。

利用液化气作推进剂的气溶胶体系有如下的优点：在排放过程中容器压力保持恒定，喷雾或泡沫的质量不变化，效果较理想，并且内容物几乎可全部排出，残留物少。其缺点是液化气推进剂用量需较压缩气体多，价格也较高，它的压力随温度变化也较压缩气体大。

(一) 利用液化气作推进剂气溶胶体系的物理化学性质

在气溶胶制品的容器中，液化气体推进剂可看作是挥发性液体。由于体系包括基质、溶剂和推进剂，如果完全混溶时，这体系可看作是溶液。在这样的情况下，溶液蒸气压(溶液上面气体的压力)与纯推进剂不同。如果假定溶液是理想溶液，其蒸气压服从Raoult's定律。根据Raoult's定律，理想溶液的蒸气压等于各纯组分在该温度下蒸气压与其物质的量的分数乘积的总和，如A和B两组分体系，可用下式表示：

$$p_A = N_A \cdot p_A^0, \quad p_B = N_B \cdot p_B^0, \quad N_A + N_B = 1 \tag{2.1}$$

式中，p_A，p_B为溶液组分A和B的分压，p_A^0、p_B^0为纯组分A和B在该温度的蒸气压；N_A、N_B为组分A和B的质量分数。体系的总蒸气压P为：

$$P=p_A+p_B \tag{2.2}$$

实际情况与理想气体不同，对于非理想气体，引入活度系数γ:

$$\gamma=\frac{p_A^1}{p_A} \tag{2.3}$$

式中，p_A^1为蒸气相中组分A的分压，p_A为根据Raoult's定律计算出组分A的分压。

由此可见，在这类气溶胶体系中，容器内的蒸气压不是纯推进剂的蒸气压，而是推进剂分压与溶剂分压总和。若要保持较高的容器压力，必须添加较多量的推进剂，不能只从纯推进剂压力来直接推断容器内的压力。

推进剂的蒸气压随温度改变，服从Clapeyron方程式:

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\Delta H_{vap}}{T(V_v-V_l)} \tag{2.4}$$

式中，dp/dT为蒸气压随温度变化率，ΔH_{vap}为蒸发热(单位J/g)，T为绝对温度，V_v和V_l是一物质的量的蒸气和液体所占的体积。实际上，ΔH_{vap}随温度而变化，需添加一些修正项才可获得较准确的蒸气压与温度的关系，一般采用如下经验公式:

$$\log p=-\frac{\Delta H_{vap}}{2.303RT}+\frac{\Delta c_p}{R}\log T+C \tag{2.5}$$

式中，R为气体常数，Δc_p为恒压下推进剂的比热容(J/kg·k)，C为常数。现今，一些含氟碳氢化合物推进剂蒸气压—温度的经验关系式已被导出。

对于推进剂P－11(CCl_3F):

$$\log p=39.0481-\frac{4147.11^*}{T}-11.7406^*\log T+0.0035694T$$

对于推进剂P－12(CCl_2F_2):

$$\log p=39.8838-\frac{3436.6322}{T}-12.4715\log T+0.004730T$$

对于推进剂P－114(CCl_2FCClF_2):

$$\log p=57.7688-\frac{4763.34}{T}-18.6011\log T+0.0062959T$$

(二) 溶液体系

这类气溶胶体系由两相组成：液相和气相。这种体系可以看作是活性物质在纯推进剂中或在推进剂和溶剂的混合物中的溶液。溶剂被用作溶解活性物，并延缓推进剂的蒸发。如果内容物溶于推进剂，溶液型气溶胶制品较易配制。然而，液化气体推进剂多为非极性的，对于常用的气溶胶制剂来说，它是较差的溶剂。使用一种可与推进剂混溶的溶剂可改变其溶解度。乙醇是最常用的溶剂，此外，还有丙酮、乙二醇、二丙二醇、乙酸乙酯、溶剂油和氯代甲烷等。溶剂的选择取决于配制产品的类型。图7－2－1示出这种体系的工作原理。

大多数类型的气溶胶配方都使用溶液体系，如喷发胶、古龙水、香水、杀虫水、居室除

---

* 式中的热量单位为cal，1cal＝4.186J.

臭剂等。这类制品一般由质量分数为50%～95%推进剂和质量分数为5%～50%的活性制剂及共溶剂组成。推进剂含量越多，分散程度越好，喷雾就越细。随着推进剂含量减少，喷雾越显润湿。这类溶液产生的压力随推进剂含量的改变，其压力范围在0.1～0.48MPa。

当按动溶液体系气溶胶的阀门时(图7－2－1)活性物、溶剂和推进剂的混合物被发射至大气。当液态推进剂在空气中受热，立刻蒸发，这样使活性物和溶剂分散成细粒子。雾状的粒子可在空气中停留较长的时间，雾状粒子的大小可从5～10μm至50～100μm改变。溶液体系气溶胶也称为"表面"(Surface)或"空间"(Space)喷雾。表面喷雾作用是用于覆盖表面，不在空气中悬浮，其喷雾含有较大的粒子，残留型杀虫剂、喷发胶属表面喷雾；空间喷雾的配方含有较小的粒子，喷雾在空气中停留较长的时间，居室除臭剂、空间喷雾杀虫剂属空间喷雾。

表面喷雾与空间喷雾的区别在于推进剂含量和阀门的类型不同。典型空间喷雾含推进剂质量分数高达85%～90%，可使用较高比例的高蒸气压的推进剂。表面喷雾推进剂含量质量分数≤50%，并可使用较高比例的低蒸气压的推进剂。

综上所述，这类气溶胶喷雾粒子的大小将取决于推进剂的性质和含量、产品基质的性质和阀门的设计。

(三) 悬浮体系

制品的基质不溶于推进剂或推进剂和溶剂的混合物；或在某些情况下，不希望使用共溶剂，活性制剂能悬浮于推进剂介质中。当按动阀门时，悬浮体被发射出来，接着推进剂急速气化，留下细小的分散活性制剂。这类体系已成功地用于分散治理哮喘喷剂、爽身粉、妇女卫生喷剂等制品。然而，配制这类制品存在一些困难，其中包括结块、聚集、粒子增大和堵塞阀门等问题。现今，有一些适用于分散粉末的阀门，并可在容器内添加小球，使用时稍稍摇动，便有利于克服上述的问题。

在配制这类制品时，必须考虑一些重要的因素，其中包括：制剂的潮气含量、固体粒子大小、活性制剂的溶解度、推进剂和活性制剂的相对密度以及表面活性剂或分散剂的使用等。

当使用这类体系时，活性制剂和推进剂必须是无水的。一般认为体系的潮气含量应在300×10^{-6}以下。推进剂可使之通过干燥剂进行干燥，其他制剂可用常规方法干燥。

不溶制剂初始粒子大小一般为1～5μm，不可超过10μm，可用喷射粉磨机或球磨机等磨细固体粒子。

应选择在推进剂和溶剂中有最小溶解度的活性制剂的衍生物。如果活性制剂稍溶于推进剂和溶剂，在存放时会使粒子长大。

调节推进剂或不溶性物质的相对密度，使之相对密度接近，这样能有效地降低沉降的速度。使用不同密度的推进剂的混合物，添加一些惰性粉末，可调节其相对密度差别。

此外，还可考虑添加一些表面活性剂或分散剂。一些润滑性物质，如肉豆蔻酸异丙酯，白矿油也可应用。

(四) 乳液体系

水和碳氢化合物或含氟碳氢化合物是不互溶的。为了使用这类物质配制适用的气溶胶，需要将混合物配制成乳液体系。这类乳液体系的气溶胶是由活性制剂、水或非水介质、

表面活性剂和推进剂组成。制剂的选择和组成，决定产品喷发的形式可以是稳定或快速消泡的泡沫，或喷雾状。如果希望喷发泡沫，可使用质量分数为90%～97%的乳液浓集物，配合约质量分数为7%～10%氟碳氢化合物推进剂，或质量分数为3%～4%碳氢化合物推进剂。

1. 三相(二层)体系

这类体系由推进剂和含有活性制剂的水溶液组成。推进剂和不混溶液体的相对密度，决定了体系分成两层。如果推进剂是含氟碳氢化合物，由于大多数氟碳氢化合物的相对密度大于1，所以，推进剂可沉于水溶液层的底部；如果推进剂是碳氢化合物，如丁烷或丙烷，其相对密度小于1，因而推进剂浮在液体顶层。

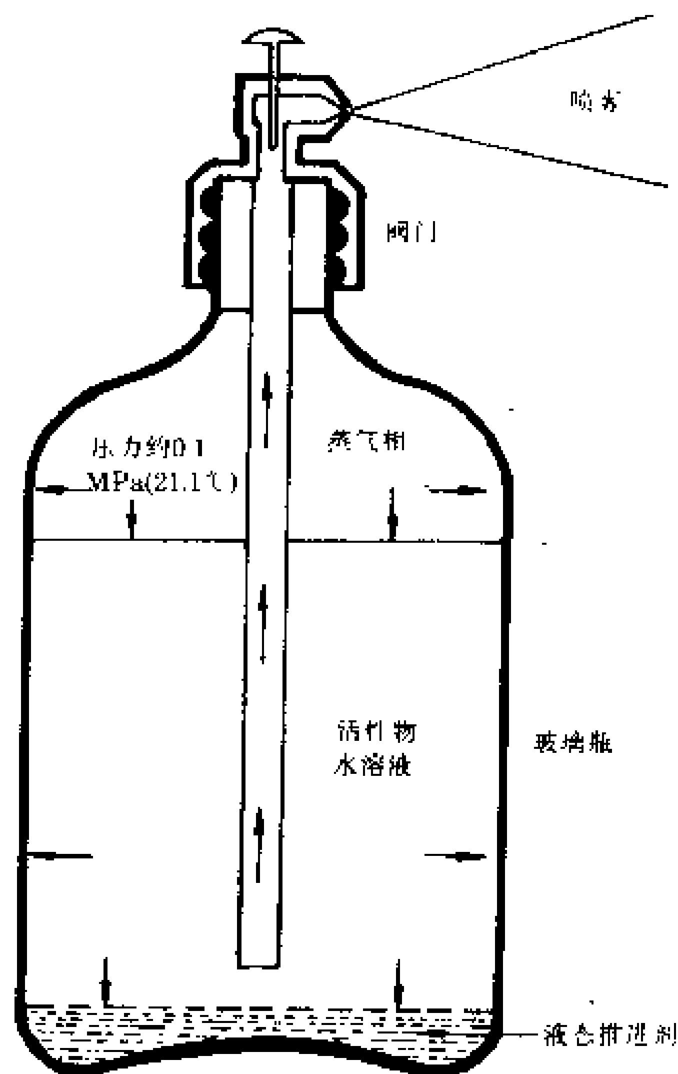


图 7－2－3 三相(二层)气溶胶体系

图7－2－3示出三相(二层)气溶胶体系的工作原理。上层或下层的液体推进剂将蒸发，并充满液体上方的空间，在容器上部空间形成压力，推进剂的性质决定了压力的大小。这个体系有三个不同的相区：蒸气相、水相和推进剂相。该体系可看作三相(二层)体系。当按动阀门时，压力将推压水溶液，使其通过接管进入阀门。只要接管不触及推进剂层(可触在上层或下层)水溶液通过阀门被分散，呈雾状喷出，这种喷雾是一种湿的、较粗大的喷雾。

2. 泡沫体系

在乳液中使用的推进剂是这个体系的重要组分，它决定所产生泡沫的种类。应该注意到，推进剂一般被考虑作为不混溶相的一部分，可作为乳液的外相，或内相。当推进剂为内相时，发射出稳定的或快速破灭的泡沫；当推进剂为外相时，制品被分散成雾状。图7－2－4示出这两种类型的乳液。

如图7－2－4所示，当推进剂是在内相时，推进剂为了逃逸至大气，必须通过作为外相的乳液层。在这过程中，被乳液俘获的已气化的推进剂不断膨胀，形成泡沫[图7－2－4(b)]。所形成泡沫的稳定性与乳液配方和推进剂有关。

图7－2－4(c)示出推进剂在外相的乳液体系。当液化推进剂蒸发时，便直接逃逸至大气，留下乳液的液滴，形成湿的雾状[图7－2－4(d)]。这是典型的水基气溶胶体系。

(1) 稳定的泡沫体系

产生稳定泡沫的典型乳液系统如图7－2－5所示。在推进剂作为内相的体系中(一般是乳液油相的一部分)，水构成外相或分散相，有时也可使用非水溶剂。一般情况下，推进剂用量质量分数为7%～10%。当使用碳氢化合物推进剂时，其用量质量分数为3%～4%足可以产生合适的泡沫。这些推进剂被乳化，形成乳液，然而，也有一些推进剂蒸发，这取决于所用的推进剂，在容器上部空间产生必须的蒸气压，容器压力约为0.2～0.3MPa。当

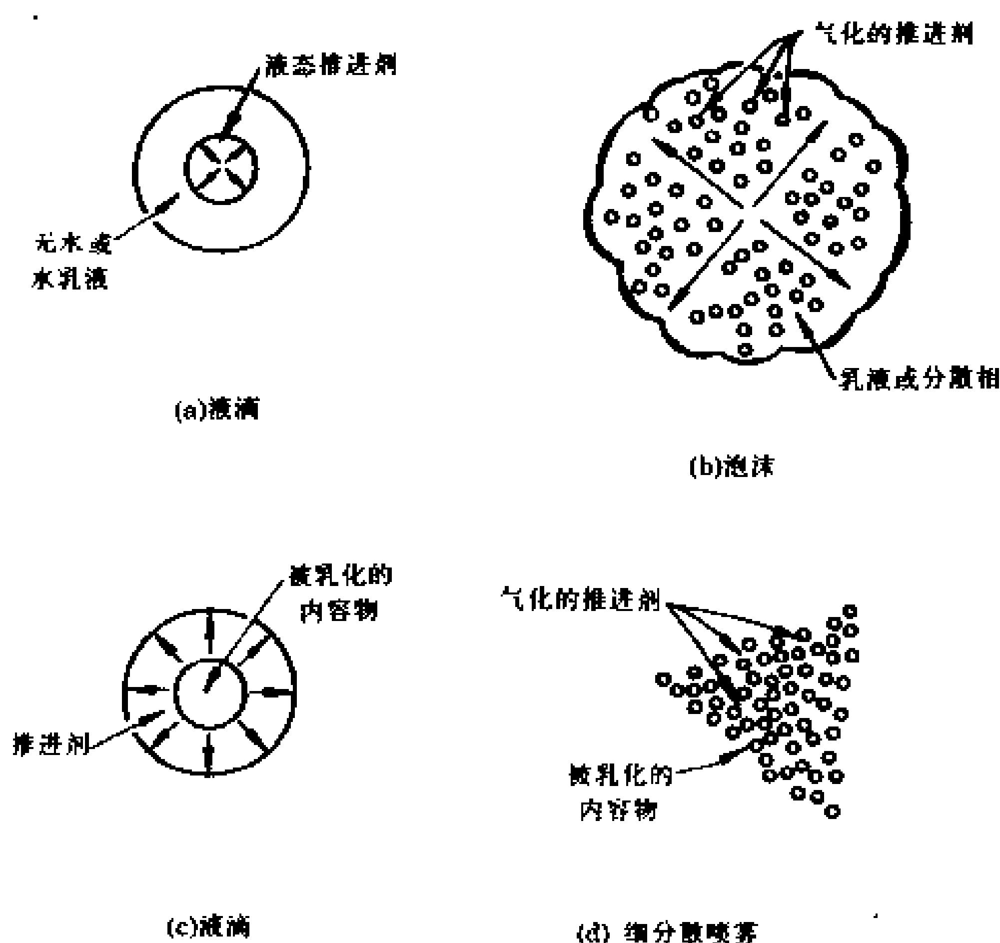


图 7-2-4 推进剂在内相或外相的典型乳液

(a)—液滴，推进剂在内相 (b) 泡沫，气溶胶泡沫的形成

(c)—液滴，推进剂在外相 (d) 细分散喷雾，湿喷雾形成

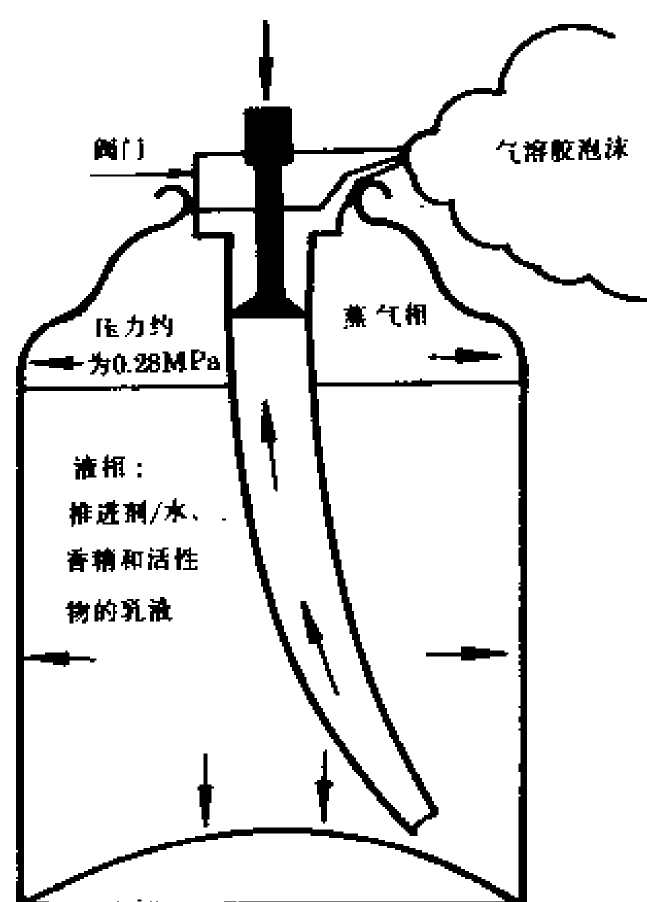


图 7-2-5 形成稳定泡沫的乳液体系

按动阀门时，压力迫使乳液经接管从阀门排出。由配方组成决定，可形成稳定的泡沫，如剃须泡沫，也可形成快速破灭的泡沫。

(2) 快速破灭泡沫体系(Quick－breaking foams)

这类泡沫体系是由乙醇、水、表面活性剂和推进剂所组成。表面活性剂可溶于水或乙醇，或醇/水混合物。其他可混溶的溶剂也可代替乙醇和水。表面活性剂可以是非离子、阴离子、或阳离子。制品呈泡沫形式被分散喷出，当与皮肤接触时很快就会破灭，这类剂型特别适用于药物，喷施于患处，泡沫即坍塌，留于患处。指甲油清除剂也可使用这类剂型。

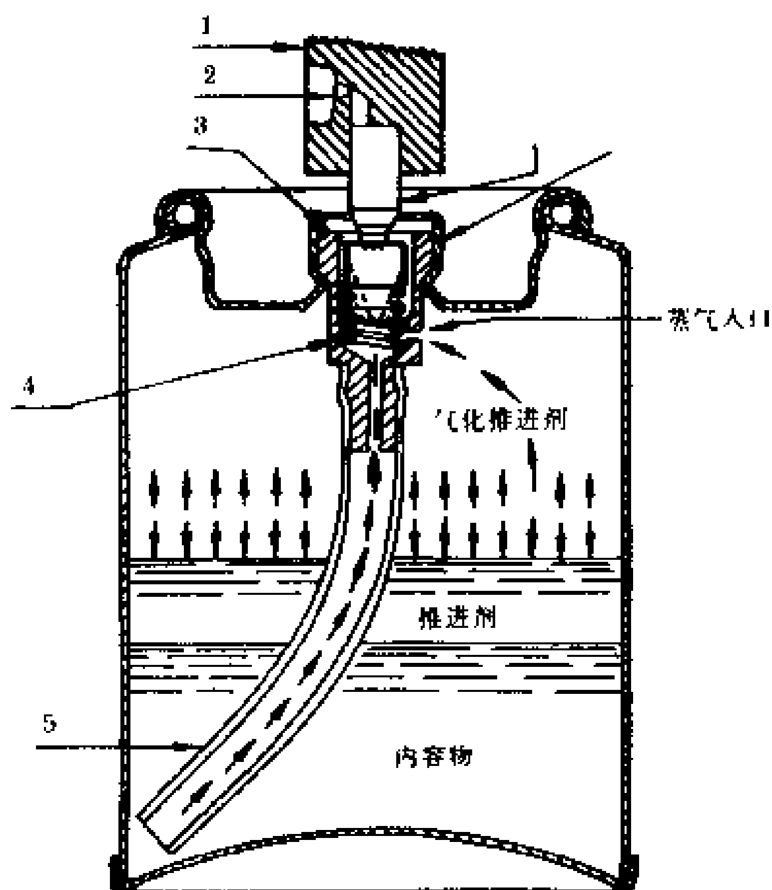


图 7-2-6 喷雾乳液体系

1- 按钮 2 喷嘴 3—内垫圈 4—弹簧 5—接管

这类泡沫体系优于喷雾体系之处是制品接触的地方可被控制，不像喷雾剂那样喷散的面积较大，在空气中易被分散，一些含有刺激性的物质的制品也易被吸入人体，引起不适。

3. 喷雾乳液体系

这类制品的基质是W/O乳液。大量的推进剂(约25%～30%)与外相混溶，这样使推进剂保持在最终乳液的外相。当体系被分散时，推进剂蒸发，留下W/O乳液的液滴、呈雾状，如图7－2－4(c)和(d)所示。图7－2－6示出这种气溶胶体系作用原理。由于推进剂

和基质相静置后倾向于分离，所以，使用前需摇匀。这类体系，由于推进剂的相对密度小于1，推进剂浮在上面，所以，选用碳氢化合物或氟碳氢化合物/碳氢化合物作推进剂。此外，这类体系使用蒸汽排放阀，使之产生更细的喷雾。杀虫水和居室除臭喷雾剂使用这种体系。

三、压缩气体气溶胶体系

(一) 不溶性压缩气体作推进剂的气溶胶体系

压缩气体产生的压力可用于气溶胶体系，将液体或浆状物，或固体粉末，从容器中，经阀门压出，形成气溶胶。典型结构如图7－2－7所示。被分散产品必须是可以自由流动的，或触变性较好的制品，如牙膏、凝胶类制品，可呈条膏状，也可通过有分散作用的阀门呈雾状。所用的推进剂为氮气或压缩空气。这类气体在水或油类溶剂中溶解度很小。在容器内压缩气体产生的压力与温度、气体量和上部空间容积有关。近似服从理想气体定律。对于给定量的气体，状态1(p_1, V_1, T_1)和状态2(p_2, V_2, T_2)的压力、体积和温度之间存在下列关系：

$$\frac{p_1 V_1}{T_1}=\frac{p_2 V_2}{T_2}$$

当$T_1=T_2$时，$p_1V_1=p_2V_2$；如果$V_1=V_2$，$p_1/T_1=p_2/T_2$。由此可见，这类气溶胶制品的内容物被排放后，液面上空间体积增大，压力下降(图7－2－8)。当贮存时，温度升高，瓶内压力也增加，但增大的幅度较液化气体低(图7－2－9)。

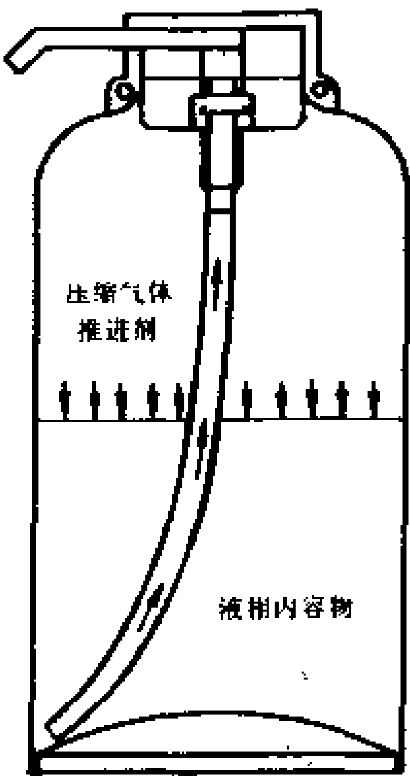


图 7－2－7　使用不溶性压缩气体作推进剂的气溶胶体系

不溶性压缩气体作推进剂的优点是成本低，温度变化对压力影响较小。其缺点是随内容物的排放，压力迅速下降，要减少排放时对压力的影响，需要较大的气体空间，这样又降低了容积利用率。这类气溶胶体系应用范围较为有限。

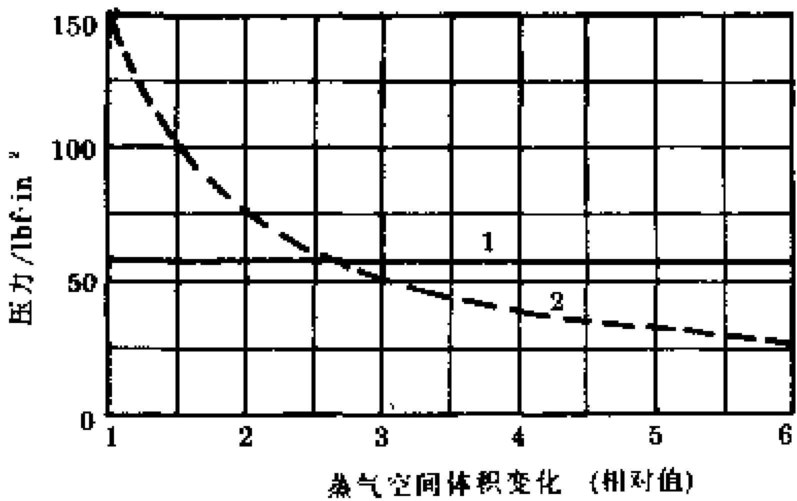


图 7－2－8　液化气和压缩气体在密闭容器内压力与蒸气空间体积之间的关系(21.1°C)
(原图为英制单位1lbf/in²=6894.76Pa)
1—液化压缩气体(CFC－12/11,50/50)　2—压缩气体(空气)

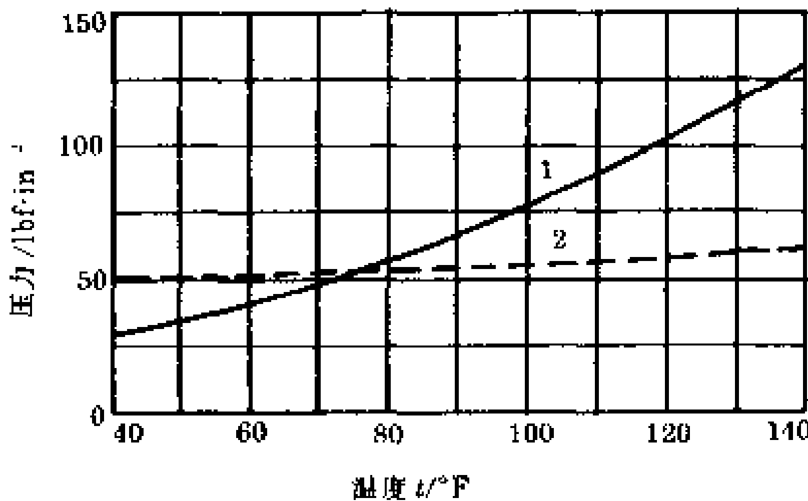


图 7－2－9　液化气和压缩气体在恒容时压力与温度之间的关系(原图为英制单位1lbf/in²=689.76Pa，1°F=5/9°C)
1—液化压缩气体　2—压缩气体

(二) 可溶的压缩气体作推进剂的气溶胶体系

一些可溶的压缩气体，如N_2O和CO_2可用作气溶胶体系的推进剂。这些气体可溶或稍

溶于基质，将部分推进剂贮存起来，当制品被排出时，被溶解的气体膨胀和逃逸至大气中，结果使液体分散成细粒子。当产品被排出后，容器内气相空间增大。压力下降，一些气体又会从溶液中逸出，部分地恢复容器内的压力。这类体系充气量较不溶性压缩气体大。这类体系可应用于加压饮料、药物和化妆品。

可溶性的压缩气体也可用于产生泡沫的气溶胶体系。使用不同的阀门可产生喷雾或泡沫型气溶胶制品。

四、推进剂与基质隔离的气溶胶体系

尽管大多数气溶胶制品都利用上述典型系统，但也有一些其它产品不能使用这类系统，例如一些粘度较大的一些制品、基质与推进剂不配伍的制品和一些不希望产品与推进剂接触的制品(如食品和药品)等，典型的基质与推进剂相混合的体系已不适用这类制品。要求设计推进剂与基质隔离的气溶胶体系。这类设计的制品应用范围较窄，但也是不可缺少的。

推进剂与基质隔离的气溶胶体系可分为两类：隔离包装(Barrier pack)和雾化器系统(Atomizer systems)。

(一) 隔离包装气溶胶系统

隔离包装气溶胶系统是利用塑料袋或活塞将基质与推进剂分隔开。产品受塑料袋外的压力或活塞压力从容器中被压出。除非推进剂或产品渗透通过塑料袋或活塞，否则，推进剂和产品之间没有接触。

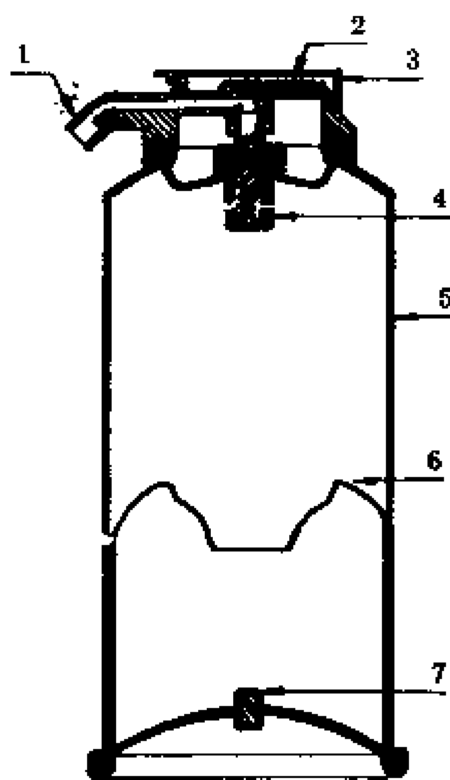


图 7－2－10　活塞式系统(Mira Flo系统)

1—喷头　2—按钮　3—安全盖　4—阀门　5—铝罐罐体　6—聚乙烯塞　7—气体塞

1. 活塞式系统

活塞式系统如图7－2－10所示。这种系统由铝容器、聚乙烯活塞和阀门组成。这种系统已成功地应用于奶酪制品、蛋糕装饰奶油、药品油膏。利用这种系统的还有堵漏聚合物、油脂、润滑剂和其它家用及工业制品。

产品从容器上方填充，然后，将阀门加压压紧。推进剂从容器下方小孔压入，小孔有橡胶栓密封，推进剂可用氮气(0.6 MPa)或充入5～10g含氟碳氢化合物。当启动阀门时，推进剂的压力将活塞往上推，迫使产品从容器挤出。这种系统适用于粘稠液体，可逐渐将全部产品挤出，呈条膏状，不是呈泡沫或喷雾。食品和医药类制品一般采用氮气作推进剂。

现今，已有名为Boxal's Rollbay system: improved barrier和Mira Flo (American Can Company)的活塞式气溶胶容器出售。

2. 塑料袋式的双室气溶胶系统(Bag－in－caw)

这种系统的典型结构如图7－2－11所示。这种系统是由容器、阀门和内袋组成。内袋是用铝箔或ABS，或低压聚乙烯，或它们的复合材料制成，紧密地与阀门相连形成密封系统。容器可以是一次成型，如由圆筒和底组成的铝制容器。底部有充气小孔，小孔在橡胶栓塞密封。产品充填次序可以先填充内袋(产品)，然后压入容器，再从底部充入推进剂；也可先将内袋压入容器，然后充入推进剂，再经阀门压入产品。推进剂可使用液化气体或CO_2，压力约为0.2～0.3MPa。

这类系统适用于半固体状的产品。一般情况下，呈条状，但使用机械破碎喷头，可得较粗的雾滴。

现今，市售的这类系统的容器有：Enviro spray systems (Ecopak NV公司、ABS袋); Lechner's new system 4 barrier pack (Lechner GmbH公司，复合铝箔袋)。

(二) 雾化器式气溶胶系统

这类系统的工作原理是Venturi喷嘴作用。如图7－2－12所示，当蒸气流和空气通过小孔时，产生减压或局部真空区。压力差足以使液体通过管上升，被气流载带，液体能被分散成较小的粒子。这类系统主要用于分散液体，配上合适的阀门，也可适用粉末制品或形成泡沫。

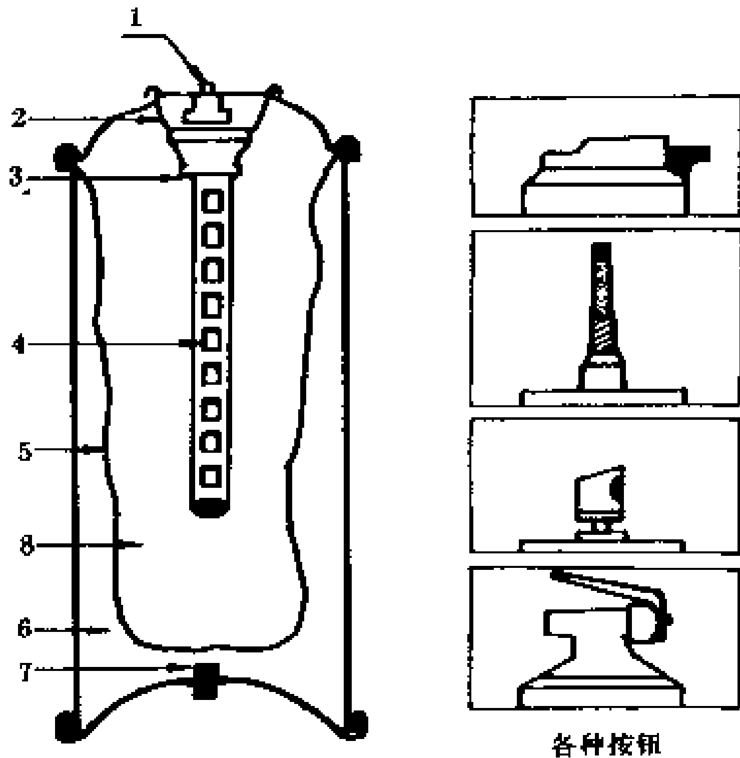


图 7－2－11 塑料袋式双室气溶胶系统(Fowr - Flo系统)

1—产品分散喷头 2—固定盖 3—阀门 4—产品通道
5—叠层内袋 6—推进剂腔 7—橡胶密封塞 8—产品

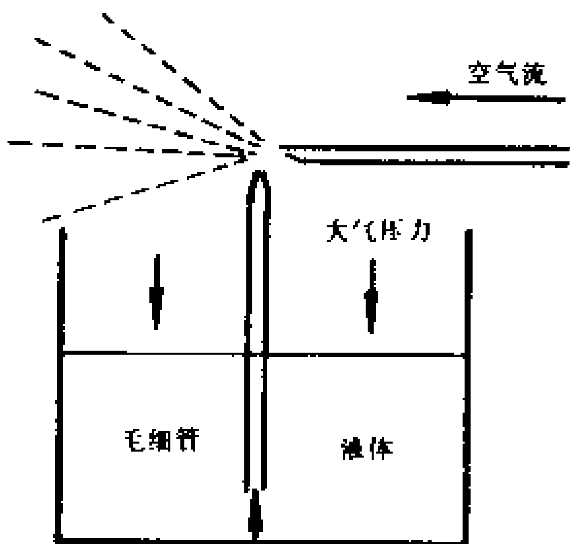


图 7－2－12 雾化器的工作原理图
(Venturi喷嘴)

图7－2－13和图7－2－14两种市售的雾化器式气溶胶系统。外筒盛放产物，内筒为液化气体推进剂。

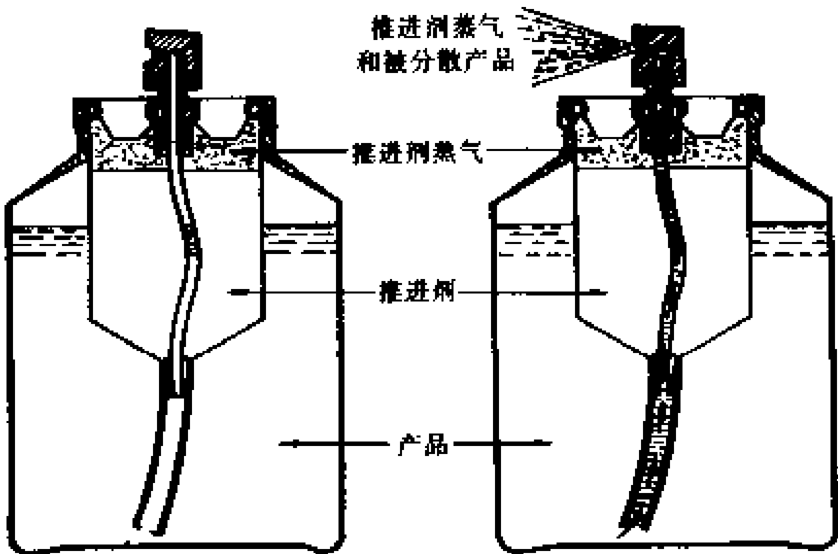


图 7－2－13 Preval雾化器式气溶胶系统

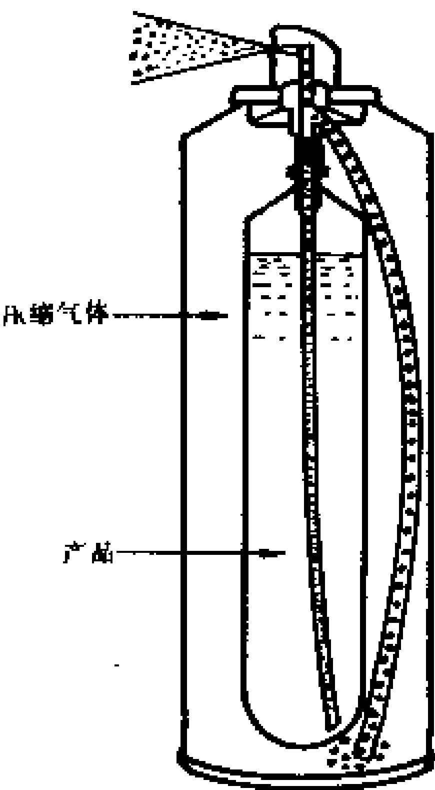


图 7－2－14 VCA共分散阀门系统

第二节　推　进　剂

气溶胶推进剂(Aerosol propellent)最初被定义为在室温下密闭容器内能产生压力的无毒可气化的液体，也可称作抛射剂。在气溶胶工业中，推进剂的范畴扩大，气溶胶推进剂被定义为在正常大气压力下，沸点温度在40.6°C(即105°F)或以下的液体。这样定义的推进剂也包括一些单独使用时不起推进剂作用的液体，例如二氯甲烷沸点为40.6°C，应列入推进剂范畴，但在室温下，其蒸气压低于大气压力，单独使用时不起推进剂的作用，但与高蒸气压的推进剂一起使用时，可产生合适的压力，因此，有时也把这类低沸点溶剂看作是推进剂系统的一部分。一些低沸点的溶剂和推进剂之间的界线变得模糊。随后，一些压缩气体也被用作气溶胶的推进剂，扩大了推进剂的范畴。推进剂可分成两大类：液化气体推进剂和压缩气体推进剂。液化气体推进剂包括卤素碳氢化合物(如氟碳氢化合物、氟氯碳氢化合物和氟氯溴碳氢化合物)、碳氢化合物(如丙烷和丁烷等)、醚类(如二甲醚及其同系物、四氟和全氟二甲醚)，此外，还包括二氯甲烷、一溴甲烷(防霉剂)和环氧乙烷(消毒剂)。压缩气体推进剂包括：CO_2，N_2O，N_2和Ar等。

一、推进剂的基本要求

气溶胶体系主要使用液化气体推进剂，下列要求也是主要针对这类推进剂的。

1. 沸点和蒸气压

推进剂(或推进剂的混合物)的沸点必须在室温以下，当从容器排出时，能马上蒸发气化。沸点不应太低，否则，很难加压或冷冻使之液化。一般认为，在20°C附近，推进剂的蒸气压在0.1～0.7MPa(即15～100psi－g)较合适。压力太大，安全性差，需使用价格高、能耐较高压力的容器。

2. 低毒性

低毒性是推进剂必须具备的性质。多数气溶胶制品，如喷发胶和居室空气清新剂都或多或少地会被吸入体内；另一些制品直接施用于皮肤上；一些药物制品通过口腔吸入进行治疗。因此，要求推进剂必须是低毒性的，对皮肤和眼睛刺激性要低。

3. 稳定性高

推进剂应有高的化学和物理的稳定性。推进剂最好是化学惰性物质，在与基质混合的条件下，不会发生相互作用。不稳定的推进剂不仅其本身功效下降，而且影响到整个产品性能。推进剂必须具有高的耐水解的稳定性，因为气溶胶制品绝对不含水分是很困难的，推进剂水解会导致一些问题。如卤素碳氢化合物对水更为敏感，水解的产物为强酸，不可避免地会引起容器的腐蚀。

4. 可燃性和爆炸性低

应尽可能地选用可燃性和爆炸性低的推进剂或推进剂混合物。由于推进剂大部分是低沸点的有机物，完全不可燃和没有爆炸性是不可能的。可燃性和爆炸性对于推进剂生产，气溶胶制造工艺过程，产品的贮存、运输和使用都会带来危险。此外，有关法规也有相应的安全规定。CO_2和N_2不燃、不爆、无危险；丙、丁烷属易燃、易爆物品；二甲醚也属可燃性

气体，其爆炸性比较丙/丁烷低。

5. 对臭氧层破坏作用低

臭氧层的破坏对人类健康、农作物、水产生物带来严重的影响，并影响地球的生态环境。氟碳氢化合物CFC－11和CFC－12对臭氧层破坏作用大。二甲醚，丙、丁烷和一些其它化合物对臭氧层破坏小。

6. 气味低、颜色浅

大多数气溶胶制品需要气味低(或无气味)和颜色浅(或无色)的推进剂。对于一些化妆品，如古龙水、香水、居室空气清新剂等要求无气味推进剂。有些情况下，其气味可用香精掩盖，但产品成本会提高。

7. 有较好的溶解能力

由于推进剂在气溶胶中呈液态，它们成为溶剂体系的一部分。溶剂体系对产品中活性物应具有足够溶解能力。多数推进剂溶解能力较差，在配方时必须考虑推进剂的溶解能力，特别是低VOC含量的制品。

8. 纯度较高

推进剂的纯度要求高，这对气溶胶的质量有很大的影响，如有气味，腐蚀容器和堵塞阀门等，不能获得较高纯度的推进剂是很难在市场上立足的。

9. 经济成本

在实际工业应用中经济成本是个重要因素。推进剂在气溶胶中相对用量较大，所以，对产品成本有很大影响，例如有一些含氟碳氢化合物如HFC－152a的相对成本为液化石油气的10倍，二甲醚的2倍。如果一种推进剂性能很好，而成本不能为消费者接受，也很难推广应用。

上述对推进剂的基本要求是较高的，没有任何一种推进剂可全面达到上述要求。这只作为开发和选用推进剂的参考。

二、含氟碳氢化合物推进剂

含氟碳氢化合物推进剂俗称氟利昂(CFC)，主要指CFC－11(CCl_3F)和CFC－12(CCl_2F_2)。氟利昂由于性能优良，价格便宜，60年代以来获得较大的发展，广泛应用于制冷、塑料发泡、气溶胶、消防和清洗剂等。1974年，美国科学家Rowland和Molina在《Nature》杂志发表了有关CFC对大气臭氧破坏作用的理论，经过多年的验证，各国专家已肯定CFC对大气臭氧层有严重破坏作用，臭氧层的破坏对人类健康、农作物、水产生物和地球生态环境带来严重的影响。联合国环境计划处于1977年召开臭氧问题协调委员会，讨论CFC问题。1979年，该委员会警告应立即大量削减CFC的用量。1980年，该委员会通过管制劝导。1985年3月签订维也纳臭氧层保护条约。1987年9月，30个国家签署了“蒙特利尔(Montreal)议定书”，管制CFC－11，12，113，114和115的使用，管制程度以1986年度之量为基准，1989年7月以后减量至1986年基准，1993年7月以后减量至1986年的80％以下，1998年7月之后减量至1986年的50％以下。目前，多数国家已提早实现。目前，美国98％的气溶胶产品不含CFC，加拿大1988年上市的气溶胶产品中的95％、澳大利亚的80％(1989年将近100％)产品不含CFC，英国也与此相仿。

我国政府正式签署了"蒙特利尔议定书"和以后的"伦敦修订案",成为82个缔约国之一。1993年1月,我国国务院正式批准《中国消耗臭氧层物质逐步淘汰国家方案》,该方案在1993年3月在蒙特利尔召开的"蒙特利尔议定书"多边基金会执委会第九次会议上被讨论通过。

目前,世界上CFC的替代品主要有:烃类(如丙、丁烷和戊烷)、醚类(如二甲醚和二乙醚)、氟氯碳氢化合物(如HFC－22,HFC－1426)、氟碳氢化合物(如HFC－152a)、压缩气体(如N_2,CO_2和N_2O)。一些含氟碳氢化合物推进剂虽已不用,但在讨论这类化合物的性质时也列出作为对比。

(一) CFC对大气臭氧层的破坏作用

Rowland和Molina提出CFC对大气臭氧层破坏作用的理论,称为Rowland和Molina原理,其要点如下:

① 对于CFC－11和CFC－12,大气层测得的量大致等于自1930年以来产生的总量,因而,在对流层没有显著的破坏过程。

② CFC慢慢地向同温层扩散。

③ 在足够高度处,由于太阳的紫外辐射的作用,CFC被分解,释放出氯原子。氯原子引诱下式所示的循环,结果使臭氧层被破坏:



$$CCl_3F(CFC-11)+h\nu(辐射)\longrightarrow CCl_2F+Cl$$



$$Cl+O_3\longrightarrow ClO+O_2$$



$$ClO+O\longrightarrow Cl+O_2$$

④ 某些反应使Cl由活性破坏臭氧的状态变成失活状态,例如与甲烷反应生成HCl,最后,以酸雨形式除去。也有部分Cl与OH自由基反应,生成水,并重新产生Cl。

多年来收集资料已证实,同温层臭氧的存在,吸收有害紫外辐射对地球生态环境保护是有益处的。太阳光辐射包括到达上层大气层全波长的紫外线,但波长短于180nm紫外线是不会透过同温层,波长180～260nm紫外线到达同温层上部,被分子态氧吸收,分子态氧被破坏成氧原子,高能的氧原子与分子氧结合产生臭氧。在同温层的所有臭氧是以这种方式形成的。如果臭氧层被破坏,短波紫外辐射直接射入地球表面,其结果是:使人类非黑瘤皮肤癌发病率增加,破坏地球食物链,增强地球的温室效应。

有关臭氧层的破坏机理远比上述复杂。CFC的作用只是一方面的因素。

(二) CFC化合物的国际编码

CFC化合物数目较多,常用的国际编码法如下:

① 右边第一个数字代表氟原子数。

② 右边第二个数字代表氢原子数加1。

③ 右边第三个数字代表碳原子数减1,如为0可略去不写。

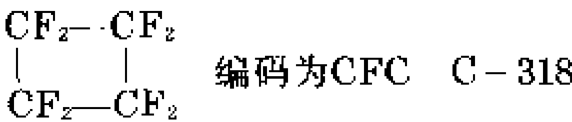
④ 氯原子数等于与碳原子连结的原子数减去氟和氢的原子数。

⑤ 有异构体的化合物,对称性最高的只用数字表示,不对称的异构体在右边加a,b,c字母。

⑥ 对于环状化合物,在数字前面加C—。

⑦ 对于不饱和化合物,在右边第四位加"1"字。

例如: $CClF_2—CClF_2$ 编码为CFC－114, $CH_2=CH_2Cl$编码为CFC－1140。



编码为CFC C－318

(三) 主要的氟氯碳氢化合物的性质

表7－2－4和表7－2－5列出一些氟氯碳氢化合物的应用性能及物理性质。其中一些化合物,如CFC－11,CFC－12,CFC－113,CFC－114和CFC－115,尽管性能良好,但由于对环境的影响,在美国已禁止使用,其他国家和地区也开始逐步禁用或限制使用。

表 7－2－4 主要的氟氯碳氢化合物和可供选择的一些化合物的应用性能比较[1,6,7]

CFC编号	分子式	沸点t/°C	毒性	可燃性	制造工艺商业化情况
11[①]	CCl_3F	24	低	不可燃	优良
12[①]	CCl_2F_2	－30	低	不可燃	优良
13	$CClF_3$	－82	低	不可燃	良好
14	CF_4	－128	低	不可燃	一般
21	$CHCl_2F$	9	毒性	不可燃	一般
22[①]	$CHClF_2$	－40	可能有低致突变毒性	不可燃	优良
23	CHF_3	－83	低	不可燃	一般
31	CH_2ClF	9	毒性	可燃	差
113[①]	$CCl_2F·CClF_2$	48	低	不可燃	优良
114[①]	$CClF_2·CClF_2$	4	低	不可燃	优良
115[①]	$CClF_2·CF_3$	－39	低	不可燃	良好
116	$CF_3·CF_3$	109	低	不可燃	一般
123	$CHCl_2·CF_3$	28	低	不可燃	差
124	$CH_2Cl·CF_3$	－11	低	不可燃	差
125	$CHF_2·CF_3$	－48	可能较低	不可燃	差
132b	$CH_2Cl·CClF_2$	47	资料很不完备	不可燃	差
133a	$CH_2Cl·CF_3$	7	胚胎毒性	不可燃	差
134a	$CH_2F·CF_3$	－27	资料很不完备	不可燃	差
141b	$CH_3·CCl_2F$	32	低致突变毒性	稍有可燃性	发展中
142b[①]	$CH_3·CClF_2$	－10	很低致突变毒性	稍有可燃性	良好
143a	$CH_3·CF_3$	－48	资料不完备	中等可燃性	差
152a[①]	$CH_3·CHF_2$	－25	低	中等可燃性	优良
3110	C_4F_{10}	－2	低	不可燃	不生产
C－318	C_4F_8	－6	低	不可燃	一般
—	$(CHF_2)_2O$	－2	资料很不完备	不可燃	不生产
—	$(CF_3)_2O$	－55	资料很不完备	不可燃	不生产
—	$(CH_3)_2O$	－25	低	可燃	十分好
H－1301	$CBrF_3$	－58	低	不可燃	十分好
H1211	$CBrClF_2$	－2	低	不可燃	十分好
LPG (液化石油气)	C_3H_8或C_4H_{10}	－	低	可燃	优良

续表

CFC编号	分子式	在大气层寿命/年	对臭氧层破坏能力(ODP)[5]	地球温室作用系数(GWP)[4]	用作气溶胶推进剂功能	市场价格[3]美元/kg
11[1]	CCl_3F	55	1.0	3400	优良	1.41
12[1]	CCl_2F_2	116	1.0	7100	优良	1.63
13	$CClF_3$	—	—	—	差	24.30
14	CF_4	—	—	—	差	41.06
21	$CHCl_2F$	—	—	—	差	—
22[2]	$CHClF_2$	15.8	0.055	7000	良好	2.51
23	CHF_3	—	—	—	差	29.68
31	CH_2ClF		—	—	一般	—
113[1]	$CCl_2F \cdot CClF_2$	110	1.07	4500	良好	1.74
114[1]	$CClF_2 \cdot CClF_2$	220	0.8	7000	优良	2.25
115[1]	$CClF_2 \cdot CF_3$	550	0.5	7000	良好	5.62
116	$CF_3 \cdot CF_3$	—		—	差	10.80
123	$CHCl_2 \cdot CF_3$	1.75	0.02	93	差	—
124	$CH_2Cl \cdot CF_3$	7.1	0.022	460	差	—
125	$CHF_2 \cdot CF_3$	405	0	3400	差	—
132b	$CH_2Cl \cdot CClF_2$	—	—	—	差	—
133a	$CH_2Cl \cdot CF_3$	—	—	—	差	—
134a	$CH_2F \cdot CF_3$	15.6	0	120	差	—
141b	$CH_3 \cdot CCl_2F$	11.4	0.11	640	差	—
142b	$CH_3 \cdot CClF_2$	22.6	0.065	1800	良好	3.86
143a	$CH_3 \cdot CF_3$	—	—	—	差	—
152a[2]	$CH_3 \cdot CHF_2$	1.8	0	150	十分好	3.42
3110	C_4F_{10}	>1000	0	>7000	一般	—
C-318	C_4F_8	—	—	—	一般	24.00
—	$(CHF_2)_2O$	-	-	—	一般	26.00
	$(CF_3)_2O$	-	—	—	一般	—
—	$(CH_3)_2O$		0	—	优良	1.26
H-1301	$CBrF_3$	-	—	—	专用	7.72
H1211	$CBrClF_2$	-	—	—	专用	4.40
LPG(液化石油气)	C_3H_8或C_4H_{10}	十分短	0	3	优良	0.48

注：① 已在一些国家禁止使用或部分禁止使用

② 较有希望的CFC代用品

③ 1981年12月的市场价格，只作为相对成本的参考

④ 以CO_2=1.0作比较(100-Year Integrate Time Horizon)

⑤ 对臭氧层破坏能力(ODP)，以CFC-11=1,000作比较

长期以来，使用CFC作气溶胶推进剂，除了环境保护的因素以外，实用试验证明，CFC的化学稳定性好，压力适中，不可燃，溶解性好(如CFC-11)，雾化效果好，比较安全和成本价格可为消费者接受。近十多年来，由于CFC的一些化合物对臭氧层的破坏作

表 7-2-5　　一些常用氟氯碳氢化合物和氟碳氢化合物的物理性质

CFC名称	CFC-11	CFC-12	CFC-21	HFC-22	CFC-113
分子式	CCl_3F	CCl_2F_2	$CHCl_2F$	$CHClF_2$	$CCl_2F\cdot CClF_2$
相对分子质量	137.4	120.9	102.9	86.5	187.4
沸点/°C	23.8	-5.8	8.9	-40.7	47.5
凝固点/°C	-110	-157.6	-135	-159.8	35
蒸气压/MPa(21.1°C)	0.092	0.484	0.058	0.844	0.023
蒸气压/MPa(54.4°C)	0.167	1.25	0.348	2.01	0.063
密度/$g\cdot ml^{-1}$(21.1°C)	1.485	1.325	1.323	1.209	1.574
密度/$g\cdot ml^{-1}$(54.4°C)	1.403	1.191	1.193	1.064	1.493
蒸气密度(g/L,在沸点)	5.861	6.258	4.570	4.827	7.330
水溶解度(ml/100g水)	20	5.7	226	85	—
贝壳杉脂丁醇值①	60	18	102	25	31
溶解度参数②	7.5	6.5	8.0	6.5	7.2
在水中水解(g/年)	0.005	0.005	0.010	0.010	0.005
在w=1%Na_2CO_3中水解(g/年)	0.12	0.04	330	220	—
在钢带存在时在水中的水解(g/年)	19	0.82	5.2	0.14	—
在空气中可燃极限(体积分数%)	不可燃	不可燃	不可燃	不可燃	不可燃

CFC名称	CFC-114	CFC-115	HFC-152a	HFC-142б
分子式	$CClF_2\cdot ClF_2$	$CClF_2\cdot CF_3$	$CH_3\cdot CHF_2$	$CH_3\cdot CClF_2$
相对分子质量	170.9	154.4	66.1	100.5
沸点/°C	3.6	-38.6	11.6	-9.4
凝固点/°C	-93.9	-106	-117.1	-131
蒸气压/MPa(21.1°C)	0.089	0.722	0.425	0.200
蒸气压/MPa(54.4°C)	0.405	1.74	1.21	0.634
密度/$g\cdot ml^{-1}$(21.1°C)	1.468	1.309	0.911	1.119
密度/$g\cdot ml^{-1}$(54.4°C)	1.360	1.149	0.813	1.028
蒸气密度(g/L,在沸点)	7.83	8.781	3.38	4.84
水溶解度(ml/100g水)	-	7.4	116	33
贝壳杉脂丁醇值①	12	7	11	20
溶解度参数②	6.2	5.7	7.0	6.8
在水中水解(g/年)	0.005	0.005	0.005	0.010
在w=1%Na_2CO_3中水解(g/年)	0.010	0.005	0.005	—
在钢带存在时在水中的水解(g/年)	1.4	0.08	0.010	0.20
在空气中可燃极限(体积分数%)	不可燃	不可燃	5.1/19.1	9.0/14.8

注：① 贝壳杉脂丁醇值(Kauri-Butanol Values)：在25°C时使20g标准贝壳杉树脂的正丁醇溶液产生特定混浊度所需的溶剂毫升数，该值越大，溶解能力越强

② 溶解度参数是油漆工业常用参数，用于预言溶剂的互溶度和无定形固体在液体的溶解度，溶解度参数相近，易于互溶

用，世界各国都致力于研究和开发CFC的代用品。要求这些CFC代用品有低的臭氧层破坏能力(ODP)、低地球温室效应和可忽略不计的光化学反应，此外，还必须是低毒性和低可燃性，制造工艺商业化情况良好，成本价格适中，可被使用者接受。

所有CFC替代品中，丙、丁烷的使用比例最大。二甲醚也是较好的替代品。其次，对臭氧层无破坏作用或破坏作用小的新型CFC也日益受到重视，它们不燃，且适应于气雾方面的特点，但价格较高。表7－2－5中所列的HFC－22，HFC－142b和HFC－152a是较好的替代品，特别是一些药物和户内杀虫剂。表7－2－6列出一些CFC代替品性能的比较。大部分CFC替代品的生产成本较高，除了一些特殊用途外，目前主要替代品是液化石油气，二甲醚是有发展前景的选择。

表 7-2-6　　一些CFC替代品的性能比较[6]

	碳氢化合物	二甲醚	HFC－152a	HFC－134a①	HFC－227a①	全氟碳化物
可燃性	可燃	可燃	可燃	不可燃	不可燃	不可燃
毒性	低	低	低	低	低	低
溶解能力	差	良好	差	差	差	差
相对密度	低	低	中等	高	高	高
在大气层寿命(年)	十分短	短	1.8	15.6	—	＞1000
ODP	0	0	0	0	0	0
GWP	3	0	150	1200	—	＞7000
VOC分类②	VOC	VOC	非VOC	非VOD	非VOC	非VOC
相对成本③	1	2X	10X	50X	＞50X	＞50X

注: ① 药品级产品　② VOC: 低挥发性有机物　③ 以碳氢化合物为1的相对成本

三、碳氢化合物推进剂

早在1933年，已经有人使用异丁烷作为油漆的喷雾的推进剂，后来，也有人使用乙烷、丙烷和乙烯作为杀虫剂的推进剂。在1947年，已开发出商业化生产纯碳氢化物的方法。随后，Phillips石油公司出售各种气溶胶用碳氢化合物推进剂。1950年，Colgate－Palmolive公司首先将P－46(异丁烷/丙烷混合物)用作剃须泡沫的推进剂。

(一) 纯碳氢化合物推进剂的性质

最常用的碳氢化合物推进剂包括丙烷、异丁烷和正丁烷。乙烷和异戊烷只用作共推进剂，在一些复配商品中存在。这类化合物性质稳定，较纯净的制品无气味，其沸点和蒸气压适用于气溶胶进推剂的范围。这类化合物主要的优点是在大气层中寿命十分短，对臭氧层无破坏作用，对地球温室作用低，价格便宜。其主要缺点是易燃，造成生产、运输和贮存可能危险。

碳氢化合物推进剂广泛应用于水基制品，如剃须泡沫、窗户玻璃清洁剂、居室除臭剂和杀虫剂等。这类推进剂在产品的浓度较低，可燃性减小。这类化合物常互配成复合体系，或与其他不可燃的推进剂复配使用。

表7－2－7～7－2－9列出这类化合物产品规格、物理性质。

表 7-2-7　　一些气溶胶级推进剂的典型组分

组成/%(mol)	丙烷	异丁烷	正丁烷
乙　烷	<0.5	—	—
丙　烷	>95.0	<3.0	<1.0
异丁烷	<5.0	>95.0	<3.0
正丁烷	<0.5	<5.0	>97.0
戊　烷	—	<0.1	<2.0

表 7-2-8　　一些国外市售碳氢化合物推进剂的质量规格[1]

性　质	Aeropes公司产品			Dirersified公司产品			Phillips公司产品		
	丙烷	异丁烷	正丁烷	丙烷	异丁烷	正丁烷	丙酮	异丁烷	正丁烷
纯度w/%>				95	95	95			
纯度/mol%>	95	95	95				98	95	97
蒸气压/lbf·in²: 21.1°C	110±4	31±2	17±2	108±3	31±2	17±2	108±4	31±2	17±2
38°C				172±3	59±2	37.5±2			
54°C				257±3	97±2	67±2			
起始沸点/°C				−43.3	−12.7	−2.2			
干点/°C				−41.1	−9.44	0.55			
闪点/°C				−104.4	−82.7	−73.9			
液态相对密度(15.55°C)				0.508	0.563	0.584			
潮气含量/mg·kg<	25	25	25	<5	<5	<5			
含硫量/mg·kg⁻¹<	5	5	5	<1	<1	<1	5	5	5
不饱和碳氢化合物/mg·kg⁻¹<	10	10	10						
残渣量/g·(100ml)⁻¹<	0.0005	0.0005	0.0005	0	0	0	0.0005	0.0005	0.0005
总饱和碳氢化合物w/%				>99.9	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9
残渣酸碱性	中性	中性	中性				中性	中性	中性
气味(专家鉴定)	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过

注: 原产品蒸气压规格使用英制单位, 1lbf/in²=6.894kPa

表 7-2-9　　纯碳氢化合物推进剂物理性质

性　质	乙烷	丙烷	异丁烷	正丁烷	异戊烷
分子式	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_4H_{10}	C_5H_{12}
相对分子质量	30.06	44.09	58.12	58.12	72.15
蒸汽压/MPa(21.1°C)	3.74	0.753	0.214	0.117	0.024
凝固点/°C(0.101MPa)	−183.0	−187.7	−159.5	−138.1	−159.9
沸点/°C(0.01MPa)	−88.5	−42.1	−11.7	0.50	27.9
相对密度(液态, 15.5°C)	0.35	0.508	0.563	0.584	0.620
气体相对密度(气态, 15.5°C)(空气密度=1)	1.02	1.55	2.01	2.08	2.61
临界温度/°C	32.2	96.7	134.8	151.8	187.5
临界压力/MPa	4.871	4.245	3.639	3.790	3.325

续表

性　　质	乙烷	丙烷	异丁烷	正丁烷	异戊烷
临界密度/g·ml⁻¹	0.203	0.220	0.221	0.228	0.234
闪点/°C	<-128.9	-104.3	-82.8	-73.9	<-51.1
爆炸下限φ/%(空气)	3.12	2.20	1.78	1.84	1.39
爆炸上限φ/%(空气)	15.0	9.51	8.40	8.48	7.97
燃烧热/kJ·kg	51579.3	50254.3	49505.9	49552.4	49050.2
分散容积(气态,0.101MPa21.1°C)					
1g物质(ml)	793	540.2	414.0	400.6	—
1ml物质(ml)	约276	272.3	229.3	233.9	—
水在推进剂溶解度w/%(0.100MPa)	0.031	0.0168	0.0088	0.0075	0.0063
推进剂在水中溶解度w/%(0.100MPa)	0.008	0.0079	0.0080	0.0080	0.0084

(二) 国外市售的一些碳氢化合物混合物推进剂的组成和性能

在国外，以碳氢化合物为推进剂的气溶胶产品有一半以上的产品是使用碳氢化合物混合物作推进剂。这些混合物的性能随组分变化，其性能优于纯化合物。沿用时间最长、最普通的混合物是丙烷和异丁烷的混合物，在21.1°C产生压力0.214～0.752MPa(即在70°F，31～109lbf/in²)。这一混合物系列中较低压力的混合物最流行。市售碳氢化合物混合物推进剂的商品名称很多，一般用公司专利名称，后加数字代码，数字代码一般代表以psig为单位的压力，字母A－代表气溶胶级产品。字母C－代表通用产品，后面数字代表21.1°C时(70°F)在容器产生的压力，压力偏差±14kPa(±2lbf/in²)，例如，A－40代表可产生40lbf/in压力的气溶胶级的产品。

1. 丙烷/异丁烷混合物

如表7－2－7所示，各种纯碳氢化合物的纯度质量分数约为95%，含有质量分数为5%左右的其它碳氢化合物，例如，气溶胶级A－46型的产品含乙烷质量分数为0.08%、丙烷质量分数为19.59%、异丁烷质量分数为78.34%、正丁烷质量分数为1.97%和痕量其它组分。表7－2－10为纯丙烷/异丁烷混合物的组成和压力的关系。

2. 正丁烷/丙烷混合物

在70年代末期，正丁烷/丙烷混合物推进剂已成为推进剂市场重要的产品，价格也较丙烷/异丁烷混合物低。这系列的产品由Aeropres公司生产，其组成和物理性质见表7－2－11。

混合物推进剂在使用过程中，随着产品的排放，容器压力也会下降，这主要是由于一部分蒸气压高的组分会通过阀门逃逸至大气，使容器内组分变化，例如，根据推进剂组分不同，当内容物被排出75%时，压力可能下降30%～45%。

3. 丙烷/异丁烷/丁烷混合物

表7－2－12～7－2－14列出国外市售的一些碳氢化合物混合物的组成和物理性质。

表 7-2-10　　丙烷/异丁烷组成和压力关系

压力		丙烷含量		
psig单位(70°F)	kPa单位(21°C)	mol/%	φ/%	w/%
31.1[①]	214	0	0	0
34.0	234	3.8	3.2	2.9
40.0	276	11.4	9.8	8.9
46.0	317	19.0	16.5	15.1
52.0	359	26.8	23.5	21.7
59.0	407	35.6	31.7	29.6
62.0	427	39.6	35.5	33.1
67.0	462	45.9	41.7	39.2
70.0	483	49.8	45.5	41.9
76.0	524	57.3	53.1	50.6
80.0	552	62.5	58.4	55.8
85.0	586	68.9	65.1	62.7
92.0	634	77.9	74.8	72.8
96.0	662	83.0	80.4	78.7
109.1[②]	754	100.0	100.0	100.0

注: ① 相当于A-31　② 相当于A-108

表 7-2-11　　正丁烷/丙烷混合物推进剂组成和物理性质

推进剂(混合物)	丙烷含量		压力/MPa		密度/g·ml⁻¹	
	mol/%	w/%	21.1°C	54°C	21.1°C	54°C
B-24	8.0	6.2	0.165	0.561	0.570	0.530
B-31	16.0	12.6	0.214	0.662	0.565	0.523
B-40	25.0	20.2	0.276	0.788	0.558	0.513
B-46	31.7	26.1	0.317	0.871	0.553	0.506
B-59	44.7	38.0	0.407	1.054	0.543	0.496
B-70	57.5	50.7	0.482	1.215	0.535	0.485
B-80	68.3	62.1	0.551	1.364	0.527	0.474
B-85	73.7	68.0	0.586	1.428	0.522	0.467
B-90	79.0	74.1	0.620	1.509	0.517	0.459

表 7-2-12　有压力0.317MPa(46psig)碳氢化合物混合物推进剂的典型组分

碳氢化合物	质量分数w/%		
	Propellent A-46[①] Aeropres 46[②] Aeron A-46[③]	Propellent A-46 BP Aeropres B-46 Aeron NP-46	Propellent A46 IBP Aeropin 46 Aeron NIP-46
乙烷	0.08	0.25	0.29
丙烷	19.59	26.00	21.67
异丁烷	78.34	2.00	30.09
正丁烷	1.975	69.236	45.236
戊烷	0.010	2.500	2.700
己烷	0.001	0.010	0.010
不饱和碳氢化合物	<0.001	<0.001	<0.001
硫化物	<0.0005	<0.0005	<0.0005
水分	<0.0025	<0.0025	<0.0025

注: ① Phillips石油公司产品　② Aeropres公司产品　③ Diversified化学品和推进剂公司产品

表 7-2-13　　Aeropin系列推进剂组成

推进剂	密度(15.5°C)/g·ml⁻¹	质量分数w/%		
		丙烷	异丁烷	正丁烷
Aeropin－24	0.5742	1.65	39.29	58.96
Aeropin－29	0.5708	6.19	37.53	56.28
Aeropin－31	0.5696	8.03	36.78	55.19
Aeropin－46	0.5591	22.27	31.09	46.64
Aeropin－52	0.5547	28.34	28.67	42.99
Aeropin－70	0.5411	42.93	20.83	31.24

注: Aeropin是Aeropres公司产品

表 7-2-14　　Phillips公司BIP推进剂系列组成

推进剂	质量分数w/%				
	乙烷	丙烷	异丁烷	丁烷	戊烷
A－31BIP	0.0	9.0	36.1	54.2	0.7
A－46BIP	0.0	22.2	30.9	46.4	0.5
A－70BIP	0.0	47.7	20.7	31.3	0.3
A－80BIP	0.0	60.6	15.7	23.5	0.2
A－85BIP	0.0	66.9	13.1	16.8	0.2

推进剂的选择对喷雾液滴颗粒的直径、物质的转移和最后的残留量都有影响，上述的一些混合物体系都可提供不同要求的选择。

四、醚类气溶胶推进剂

醚类气溶胶推进剂包括二甲醚、甲基乙基醚、二乙醚、双(二氟甲基)醚和双(三氟甲基)醚等。二甲醚已成为CFC较理想的替代品。

二甲醚是挪威Rotheim,E.发明的，于1922年用于气溶胶。1966年，德国llnion Kraftstoff Gmbh公司决定生产气溶胶，用DME供应荷兰AKzo公司生产气溶胶制品Aerofako bv。不久，用DME作推进剂的喷发胶在法国出售。1982年，美国Du pont公司开始大规模生产高纯度DME，并开始应用于气溶胶制品。中国台湾Consul Clemical年产1.8万吨DME工厂开始生产，在我国大陆，1994年广东省中山市凯达精细化工股份有限公司年产2500吨高纯度DME的装置投产。近年来，随着对CFC禁令的关注，二甲醚作为CFC主要替代品之一，已开始在气溶胶制品中较广泛地应用。

二甲醚对臭氧层无破坏作用，温室效应作用低，低毒，不易爆炸，溶解能力强，在室温下蒸气压力约为0.4MPa，适于气溶胶使用。二甲醚主要的缺点是对气溶胶罐的腐蚀作用和对橡胶密封片的溶胀作用，并具可燃性，本身属挥发性有机化合物。二甲醚可单独使用或与碳氢化合物或与HCF－152a复配使用。

表7－2－15～7－2－18列出二甲醚质量规格和物理性质。

表 7-2-15　　二甲醚的质量规格(欧洲和美国)

规　　格	DuPont产品	Union Kraftstoff产品
有机物纯度w/%	≥99.8	≥99.6
	99.9(特制品)	99.8(特制品)
水w/%	≤0.0[illegible]	≤0.05
甲醇w/%	≤0.02	≤0.001
甲、乙、丙和丁烷w/%		≤0.4
		≤0.2(特制品)
硫化物w/%		≤0.0001
矿物油w/%		≤0.003
甲醛		痕量(0.2×10^{-6}以下)

表 7-2-16　　DME的物理性质

分子式	CH_3OCH_3	相对分子质量	46.07
蒸气压/MPa(21.1°C)	0.434	蒸气压/MPa(54.4°C)	1.199
凝固点/°C	−138.5	沸点/°C	−23.7
相对密度(液态,20°C)	0.66	相对密度(气态,20°,空气=1)	1.617
临界温度/°C	126.9	临界压力/MPa	5.361
临界密度/$g\cdot ml^{-1}$	0.242	闪点/°C	−41
在空气中爆炸下限φ/%	3.4	在空气中爆炸上限(V%)	18.2
自燃温度/°C	350	燃烧热/$kJ\cdot kg^{-1}$	31579
贝壳杉脂丁醇值	91	溶解度参数	7.3
二甲醚在水中溶解度w/%(20°C,0.430MPa)	34.17	二甲醚在水中溶解度/ml气体·ml^{-1}(20°C,0.1MPa)	36.5
水在二甲醚中溶解度w/%(20°C,0.430MPa)	5.84	粘度/mPa·s(20°C)	0.0102

表 7-2-17　DME和25%HFC−152a/75%DME混合物在水/乙醇50/50溶液中的溶解度和压力

压　　力		二甲醚推进剂w/%			25%HFC−152a/75%DME推进剂w/%		
MPa	lbf/in^2	水	乙醇	50/50(乙醇/水)	水	乙醇	50/50(乙醇/水)
0.441	64	—	—	—	0	0	0
0.434	63	0	0	0	93+	3	3
0.413	60	63	13	21	93	10	10
0.345	50	72	41	48	96	35	44
0.276	40	79	57	63	89	53	74
0.207	30	85	71	75	98	66	84
0.138	20	90	82	85	99	78	93
0.069	10	94	91	93	99+	89	99
0	0	100	100	100	100	100	100

表 7-2-18　DME水溶液的压力和相对密度

DME质量分数w/%	压力		密度/$g \cdot ml^{-1}$	
	lbf/in^2	MPa	理论值	实测值
0	0	0	0.999	0.999
5	10	0.067	0.975	0-.994
10	19	0.135	0.953	0.986
15	29	0.197	0.929	0.976
20	38	0.264	0.907	0.966
25	48	0.331	0.889	0.9
30	57	0.393	0.871	0.935
35*	63	0.434	0.852	0.905
40*	63	0.434	0.833	0.894
60*	63	0.434	0.769	0.820
80*	63	0.434	0.724	0.746
100	63	0.434	0.668	0.668

* 不混溶,形成二相

二甲醚溶解能力强,适用于水基配方和低VOC配方。二甲醚在水中溶解度可达w=35%;若添加w=6%乙醇,可完全与水互溶。DME溶于水时放热,这表明DME与水之间存在较强的相互作用力。当DME加入水溶液时,产生给定压力较慢,由于分子间相互吸引作用,使产生的喷雾较粗,添加小量乙醇可改善喷雾的图象。

Du Pont公司推荐使用DME/HFC-152a混合体系作推进剂(表7-2-17),体系具有两者的特性。

DME溶于水时,相似于乙醇。由于它对水的亲合力强,使混合后发生体积收缩(即密度增加),理论密度与实测密度有差别(表7-2-18)。

DME溶解能力强,配制古龙水和香水气溶胶制品,精油含有较浓的香气,树脂类的物质易从溶液中沉淀出来,DME的存在可增加这些物质的溶解度,有助于提升香精的香气。引入适量的水,可降低DME的可燃性。在欧洲,DME已成功地应用于浴室空气清新剂,如w=15%水,w=35%乙醇和w=50%DME体系。这体系快干,不影响喷发胶卷曲保留时间,且可燃性较碳氢化合物低。

由于DME是强的溶剂,对容器阀门和垫圈有溶胀作用,如二氯甲烷含量不超过w=25%,使用氯丁橡胶作密封垫圈的材料有较好的效果,改性丁(二烯)钠(聚)橡胶对二氯甲烷敏感性较低,也有好的效果。合成的含氟聚合物在DME体系不可使用,DME浓度较大时,呈泥浆状。

DME属低着性物质,急性、亚急性、亚慢性吸入毒性很低。鼠暴露于2%(φ/%)DME浓度下7个月,未观察到明显的临床和组织的毒性。浓度达2.8%(φ/%)DME浓度下,无致畸变和致突变作用。一般情况下,新陈代谢加快。

荷兰政府采取暂时空气中DME允许浓度为φ=1%。Du Pont公司规定空气允许浓度为φ=0.1%(工人一天工作8h)。

五、压缩气体推进剂

压缩气体推进剂包括CO_2，N_2和N_2O。这类推进剂具有价廉，无毒的突出优点，但压力降大，雾化粒度大，倒置使用时推进剂有漏出的危险。为了克服压力降大的缺点，可采用可调节阀门的罐体，或利用CO_2/LPG混配，以达到降低成本，抑制燃烧，保持最终罐压的作用。

表7－2－19和表7－2－20列出一些压缩气体推进剂的物理性质和溶解度。

表 7-2-19　　一些压缩气体推进剂的物理性质

性　质	二氧化碳	一氧化二氮	氮
分子式	CO_2	N_2O	N_2
相对分子质量	44.0	44.0	28
蒸气压/MPa(21.1°C)	5.719	5.133	—
熔点/°C	−56.1	−90.8	−209.8
沸点/°C	−78.4	−88.6	−195.8
相对密度(液，21.1°C)	0.721	0.720	—
相对密度(气，21.1°C，空气＝1)	1.530	1.530	0.971
密度(0°C，空气＝1，0.1MPa)	1.9768	1.977	1.258
临界温度/°C	31.0	36.46	—146.9
临界压力/MPa	7.276	7.276	3.386
临界密度/$g\cdot ml^{-1}$	0.468	0.457	0.311
水中溶解度/$ml\cdot(100ml水)^{-1}$(0°C)	179.7	130.52	2.35
水中溶解度/$ml\cdot(100ml水)^{-1}$(21.1°C)	85.4	69.62	1.51

在空气中一般约含$300\times10^{-6}CO_2$。CO_2有调节呼吸的功能。当CO_2含量(指质量分数)从0.1％增加1.0％，呼吸不会显著地增加；CO_2含量2％呼吸增加50％；CO_2含量3％呼吸增加100％；CO_2含量5％呼吸增加300％。空气中最高允许含量为5000×10^{-6}(0.5％质量分数)。CO_2气体有刺鼻的酸的气味。

N_2O长期用作医学和牙科麻醉剂($w=80\%N_2O$和$w=20\%O_2$)。一些临床研究表明N_2O有一些毒性，但近100年来，用作麻醉剂，几百万次的临床应用，没有引起致病作用，它有长期安全使用的历史。在目前情况下认为N_2O是安全的。有些矛盾的地方有待进一步临床验证。

压缩空气推进剂主要可用于窗户清洁剂、家具光亮剂、烫衣服用淀粉喷剂等。

表 7-2-20　CO_2和N_2O在一些溶剂和推进剂中的溶解度[1,9]

溶剂	气体	溶剂质量/g	达到0.689MPa(100lbf/in²)压力所需气体质量/g(21.1°C)	达到0.689MPa压力(21.1°C)所需气体浓度			压力/lbf/in²(MPa)		
				w/%	g/100ml溶剂	g/100ml溶液	21.1°C	38°C	54°C
异丁烷	N_2O	128.1	10.17	7.33	4.42	3.98	100(0.689)	143.5(0.989)	—
	CO_2	129.3	7.25	5.31	3.16	2.82	100(0.689)	141.0(0.971)	—
正丁烷	N_2O	133.5	11.26	7.78	4.90	4.44	100(0.689)	141.0(0.971)	—
	CO_2	133.5	7.81	5.52	3.40	3.04	100(0.689)	134.5(0.927)	—
无臭石油馏分(煤油)	N_2O	170.5	9.76	5.41	4.25	3.71	100(0.689)	125.5(0.865)	151.5(1.044)
	CO_2	170.5	6.27	3.46	2.73	2.36	100(0.689)	122.0(0.841)	142.0(0.978)
乙醇(w=100%)	N_2O	177.7	10.80	5.73	4.70	4.32	100(0.689)	136.0(0.937)	175.0(1.206)
	CO_2	177.6	10.48	5.57	4.56	4.18	100(0.689)	136.0(0.937)	172.5(1.188)
异丙醇(w=99.5%)	N_2O	176.4	9.46	5.10	4.11	3.59	100(0.689)	124.5(0.858)	152.0(1.047)
	CO_2	177.2	7.95	4.30	3.46	3.19	100(0.689)	122.0(0.841)	146.0(1.006)
丙酮	N_2O	180.1	20.31	10.13	8.83	7.91	100(0.689)	133(0.916)	—
	CO_2	179.1	24.06	12.08	10.45	9.22	100(0.689)	143(0.985)	—
二甲醚	N_2O	151.9	19.65	11.48	8.54	7.65	100(0.689)	—	—
	CO_2	151.7	17.75	10.46	7.72	7.03	100(0.689)	—	—
二氯甲烷	N_2O	301.0	20.25	6.31	8.80	7.87	100(0.689)	136(0.937)	—
	CO_2	300.5	16.92	5.34	7.37	6.73	100(0.689)	135(0.930)	—
1,1,1-三氯乙烷	N_2O	296.4	16.90	5.40	7.35	6.71	100(0.689)	131.0(0.903)	—
	CO_2	296.5	13.35	4.32	5.80	5.40	100(0.689)	132.5(0.912)	—
CFC-11(CCl_3F)	N_2O	357.4	18.50	4.92	8.05	7.21	100(0.689)	136.0(0.937)	179.5(1.237)
	CO_2	355.8	13.00	3.53	5.05	5.26	100(0.689)	135.0(0.930)	176.0(1.213)

第四节　气溶胶制品的容器

气溶胶制品的耐压容器材料有金属、玻璃和塑料等，其中马口铁三片气雾罐占的比例最大，依次顺序是不含锡的铁罐、铝罐、玻璃瓶。塑料容器占比例很少，多用于手按泵式气溶胶制品。气溶胶制品容器制造和灌装是气溶胶制造工业的关键技术，也是投资最大的部分。

(一) 金属容器

金属容器包括镀锡铁皮气雾罐和铝罐:

1. 镀锡铁皮气雾罐(Tinplate containers)

镀锡铁皮(即马口铁)经过涂层，平板印刷(印商标，装饰和文字说明)，裁剪成胚料，卷筒，焊接，加上盖封接和罐底封接，试压等工序制成三片式马口铁气雾罐(图7－2－15)。

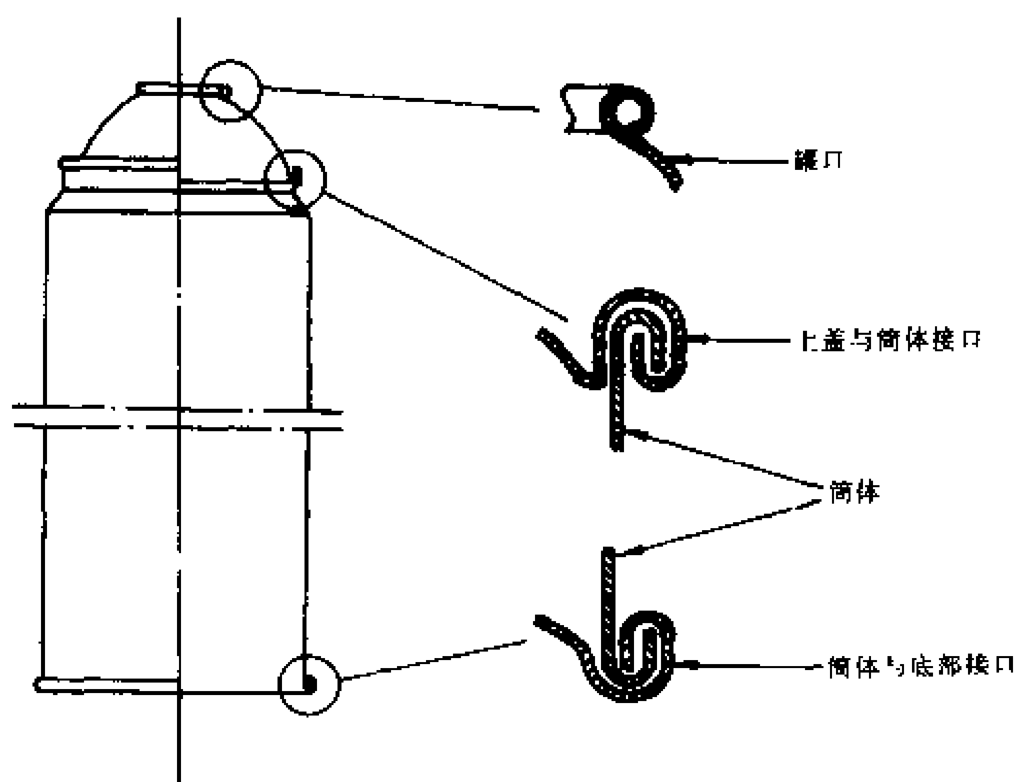


图 7－2－15　三片式马口铁气雾罐

根据耐压要求，这种气雾罐所用马口铁厚度范围在0.15～0.41mm(0.006～0.016in)。用于气雾罐镀锡薄钢板的基材要求残渣很少，纯度较高。主要使用MR薄钢板，其次MC和D型也可应用。这三类钢板的杂质元素含量如表7－2－21所示。碳的作用赋予硬度和降低延展性；锰的作用是增加强度和硬度，降低延展性；硅的作用是增加脆性和降低耐腐蚀性；磷的作用是增加硬度，降低延展性和耐腐蚀性，硫的作用是降低延展性和使表面质量恶化；铜的作用降低耐腐蚀性。目前，我国生产气雾罐用的马口铁大部分是从国外进口的。

目前，国内生产的马口铁三片气雾罐有爆破压力为1.4MPa通用罐(规格见表7－2－22)和爆破压力为1.8MPa气雾罐(规格见表7－2－23)。在欧洲和美国马口铁三片气雾罐标准规格有50多种，罐直径45mm，52mm，60mm，65mm和76mm，全容积由100～1000ml。近年来，熔焊技术发展，如Soudronic super wima熔焊和Conoweld Ⅱ熔焊，为制造耐压更高的气雾罐提供了先进的技术和设备，向高质量和高效率方向发展。

表 7-2-21　　产生气雾罐薄钢板杂质元素含量

杂质元素	钢板类型		
	MR型含量w/%	MC型含量w/%	D型含量w/%
碳<	0.13	0.13	0.13
锰<	0.60	0.60	0.60
硅<	0.01	0.10	0.02
磷	<0.02	0.02～0.15	<0.02
硫<	0.05	0.05	0.05
铜<	0.20	0.20	0.20

表 7-2-22　　马口铁三片气雾罐规格和主要技术参数(爆破压力1.44MPa)

规格	罐直径/mm	罐高度/mm	全容积/ml	罐口内经/mm	变形压力/MPa	爆破压力/MPa
65×253	65	263	830	25.4±0.10	≥1.2	≥1.44
65×240		250	800			
65×160		170	520			
52×190	52	194.5	400			
52×140		144.5	300			

表 7-2-23　　马口铁三片气雾罐规格和主要技术参数(爆破压力1.8MPa)

罐直径/mm	罐高度/mm	全容积/ml	罐口内直径/mm	变形压力/MPa	爆炸压力/MPa
65	96～300	280～900	25.4±1.0	≥1.5	≥1.8
52	96～220	170～440			
45	96～200	130～300			

70年代初，Soudronic焊接工艺焊接速度为30m/min，后来HSP型制罐机焊接速度提高到33m/min(相当于206个R60mm×160mm的罐)。80年代开始工业化的Soudronic Wima－weld焊接工艺又把焊接速度提到60～70m/min(相当于425个R60mm×160mm的罐)，叠口减少到665～760μm，只有原钢板1.37倍的厚度。近年，在欧洲，将气雾罐爆破压力提高到≥1.8MPa。

马口铁气雾罐的主要缺点是含水基质中容易发生腐蚀作用，基质含有一些电解质、酸或碱、一些不纯物、空气等对罐的腐蚀作用有一定的影响。一般采取内涂层和添加缓蚀剂等方法来解决。

2. 铝容器

单片铝气雾罐是由铝锭经退火，润滑，挤压成型，脱模，洗清去油，内涂层，涂外底层，烘干，外装饰印刷(如丝网印刷)，烘干，收颈和翻口，检查等工艺过程制作而成。整个过程全部自动化进行。六种颜色印刷一次完成。

制造单片铝气雾罐的铝锭质量要求较高，必须考虑到强度和耐腐蚀等问题，这类铝合金的近似组成如表7－2－24所示。

表 7-2-24　　生产单片铝气雾罐的铝合金的近似组成

元　素	99.5%级(w/%)	99.7%级(w/%)①
铝	>99.50	>99.7
铁	0.30	<0.18
镁	0.01	<0.01
锰	0.01	<0.01
铜	0.02	<0.01
钛②	<0.02	<0.02
铅	<0.02	<0.01
硅	0.01	0.05③
硼	<0.01	<0.01
其他金属	0.01	0.00

注: ① 用于药品和个别化妆品容器　② Ti和B加入,形成TiB_2　③ 不超过0.10%

近年来,我国已在江苏省扬州市、广东省中山市和上海市引进了80～90年代水平的单片铝气雾罐的生产线。产品的规格和主要技术指标如表7－2－25所示。

表 7-2-25　　单片铝气雾罐规格及主要技术参数

规格		全容积/ml	罐口直径/mm	变形压力/MPa	爆破压力/MPa
直径/mm	高度/mm				
66	240	725	25.4±0.10	>1.2	>1.44
	218	655			
	178	530			
50	191	337			
	180	316			
	160/(165)	282			
	150	260			
	145	255			
	125	210			
45	180	255			
	150	207			
	125	154			
35	135	120			
	120	106			
	110	98			
	100	88			
	90/(88)	75			
	70/(65.2)	54			

单片铝气雾罐的生产成本略高于马口铁气雾罐,但它具有如下的优点:

① 由于单片铝气雾罐是一次成型,故耐爆破强度较高,不会因存在接口而引起泄漏。

② 单片铝气雾罐没有焊缝，挤压成型后即可进行滚筒式精美的外表面印刷，铝的印刷特性优于马口铁，印刷质量更精美诱人。

③ 铝在空气中形成致密的氧化铝保护层，铝罐不会氧化生锈。单片铝气雾罐无焊缝故不存在因内容器腐蚀引起焊缝泄漏的问题。它适用于水基配方，若增加内涂层，则防腐蚀性能可进一步改善。

④ 运输重量减小。铝的相对密度为2.7，铁的相对密度为7.86。例如一个454ml马口铁三片罐容器质量约为105g，而一个511ml单片铝气雾罐质量约为60g，这样可减少约40%的运输重量。

(二) 玻璃容器

玻璃容器用作气溶胶容器已有较长的历史，但由于脆性、易碎等原因，玻璃容器在气溶胶容器市场上占的份额仅约为2%。近年来，有塑料外覆盖层，安全性较高的玻璃容器开始市售，气溶胶玻璃容器的使用略有增长，它主要用于香水和药物。

玻璃容器的优点是：它具有化学惰性，耐腐蚀，易清洗和消毒，它不会泄漏，可制成耐光玻璃，制作模具和加工成本低，还可较易制成各种大小和形状的、外型新颖和诱人的容器。

玻璃容器本身耐压应是较高的，但由于性脆和易碎裂，造成使用上较大的缺陷，容器承受的压力受到限制。根据“化学专用品协会气溶胶指引”(CSMA Aerosol Guide)推荐未覆盖的玻璃瓶气溶胶压力为0.124MPa(21.1°C)(包括残留空气的分压)；表面有覆盖层的玻璃瓶气溶胶压力为0.172MPa(21.1°C)。

气溶胶用玻璃容器要求较高，必须经过严格的质量检验，其包括如下过程：

1. 直观检查

主要是检查外型、瓶口、砂眼、气泡和其它外观的毛病。

2. 统计式检查

这类检查需要抽验一定数的样瓶，其结果进行统计分析，才能作出结论。

① 内压试验：包括气压和水压试验。气压法的空气压力1.034MPa，时间为17s。水压法是逐渐加压，每次经历时间为3s，最后加至1.034MPa。

② 综合负荷试验(Comprehensive Loadresistance)：垂直负荷2.22～4.45kN，压碎瓶不超过某一百分数(如0.65%)。

③ 热冲击试验：目的是检查玻璃瓶承受急热(或冷)的能力，即将玻璃瓶快速浸入比原有温度高54.4°C的浴中，测定其平均破损百分数。

④ 玻璃表面可润湿性试验。

⑤ 表面覆盖层对瓶影响的对比试验。

3. 特性检验

① 冲击试验(Impact testing)：冲击试验主要用于新瓶型设计时，核验设计的可靠性。

② 玻璃类别检查。

③ 下落试验(Drop Testing)：下溶试验是将100个充水或充气溶胶的玻璃瓶在某一临界高度自由落下(瓶倒侧或直立落下)，统计该高度落下时玻璃瓶破碎的百分数，例如，美

国某公司规定玻璃气雾瓶盛水后，从某一高度H_0下落，100个瓶，没有一个瓶破碎，H_0称为最高下落角度；有50％破碎为H_{50}，全部100％破碎为H_{100}。63ml盛水玻璃瓶H_0为3.00m，H_{50} 4.90m，H_{100}为5.50m。不同瓶型和体积的H_0，H_{50}和H_{100}不相同。在新气溶胶玻璃瓶上市前，必须通过下落试验，以保证使用时的安全。

玻璃气雾剂容器主要用于粘度较低，要求压力不高的产品，主要包括古龙水、花露水、香水和药用制品。

塑料外层覆盖的玻璃气溶胶容器较安全，可减少玻璃瓶破碎引起的危险，防止和缓冲外力的冲击。覆盖层的厚度为0.25～2.5mm，常为0.9～1.4mm，主要材料为聚氯乙烯。

(三) 塑料容器

塑料气溶胶容器应用研究已开展几十年，力图寻找高机械强度、脆性低、有优良耐化学作用、抗蠕变和渗透、加工方便、易于成型和中低等成本的适用于气溶胶容器使用的塑料，但迄今为止，塑料气溶胶容器在整个气溶胶容器中只占很少的份额(80年代初只有0.1％)。

塑料气溶胶容器的优点是设计造型较方便，可制成透明、半透明或乳白容器，耐腐蚀，成本低，外表装饰和印刷工艺较成熟，可印制出精美花色图象，不易破碎，使用安全。其主要缺点是推进剂的渗透性，活性物的渗透性，耐压较低，容量和大小受限制，易变形，可燃性，塑料剂会迁移，容量材料柔软，透明度不如玻璃容器，表面光洁度不够高，印刷质量受到限制，外表面易受溶剂沾污等。

现今，可用于塑料气溶胶容量的材料包括：

① Celcon树脂(Celanese Plastics Company)：一种高度结晶的热塑性三噁烷/乙缩醛的共聚物。

② Lopac聚合物(Monsanto Company)：丙烯腈/苯乙烯共聚物。

③ Barex聚合物(Vistron Corporation)：质量分数为80％丙烯腈/丙烯酸甲酯共聚物和质量分数为20％丁基橡胶基质混合物。

④ OPET树脂：OPET是取向聚对苯二甲酸乙二醇酯，纯度100％，商品名Mylar和Dacron。用OPET制成饮料瓶，瓶厚度0.4mm，可耐压1.03MPa，如瓶厚增至0.8mm，耐压也提高50％。1982年，OPET塑料价格1.65美元/kg，制成473ml的瓶，单价约为0.20～0.25美元/瓶。OPET被认为是较有发展前景的塑料气溶胶容器的材料。

塑料气溶胶容器的选择应特别注意到推进剂的渗透性和内容物渗透性的问题，它们必须与容器材料配伍，通过长期使用试验，才可投入应用。

第五节　气溶胶制品的阀门

气溶胶制品的阀门是整个气溶胶包装的最重要的部件，它是控制气溶胶内容物的喷射状态和喷射量的装置。不同类型的气溶胶制品，必须选用不同类型的阀门才可达到最佳的效果。

一、气溶胶制品的阀门构造

图7－2－16是一般阀门的构造图，其主要部件包括按钮、固定盖、外垫圈、内垫圈、阀芯、弹簧、阀体和接管等。各种类型的阀门主要在于阀芯、阀体和按钮及喷嘴的差别。

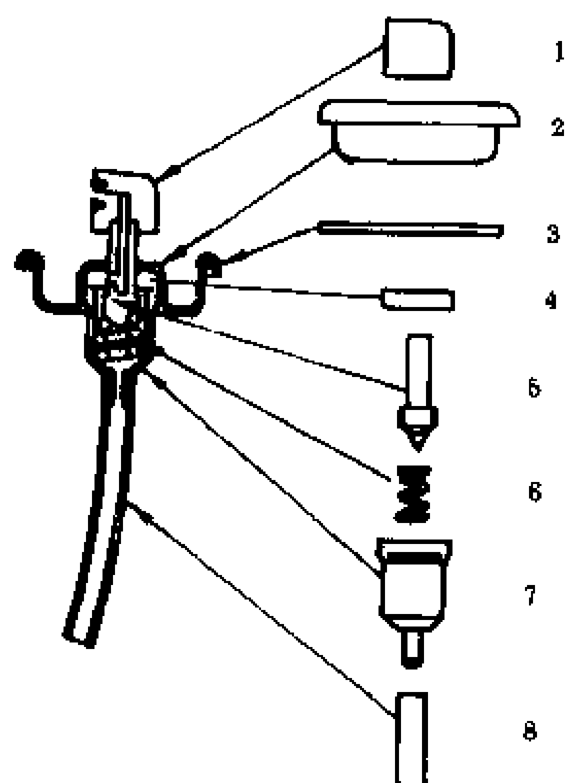


图 7－2－16 一般阀门构造图

1—按钮 2—固定盖 3—外垫圈 4—内垫圈 5—阀芯 6—弹簧 7—阀体 8—接管

1. 按钮(Actuator)

按钮也称触动器，它的作用是使阀门操作，并且是控制内容物喷射量和喷射状态的关键部件。按钮可用各种材料制成，包括尼龙、聚乙烯、聚丙烯和乙缩醛等塑料。按钮内有最终膨胀室和小喷嘴。在很大程度上，按钮的结构决定喷射状态。按钮可以是单片式或二片式结构。在二片式的按钮中，有1个碟型或塞型的小喷嘴插于按钮出口，在喷嘴后面是旋涡腔，喷出液滴在这里形成旋涡，相互碰撞，使粒子变小。单片式按钮内也有带槽的旋涡腔，使粒子变小。改变喷嘴的大小和锥度，可调节喷雾的状态。水基产品需要按钮旋涡腔将液滴变小，以获得较理想的喷雾。

2. 固定盖

固定盖是用于密封容器，并把全部阀门配件安装在其上，构成整个阀门。固定盖可用马口铁、不锈钢或铝合金制成。市售阀门的固定盖有两种规格，直径为25.4mm(即1″)和22mm(铝合金)。固定盖的形状和尺寸精度对气雾罐密封有很大的影响。

3. 外垫圈(Mounting Cup gasket)

外垫圈是整个阀门与容器之间的密封圈。可用于外垫的材料包括：丁钠橡胶－70、腈橡胶和氯丁橡胶。可根据内容物性质和推进剂的种类来选择。

4. 内垫圈(Stem gasket)

内垫圈是阀芯与固定盖之间的密封圈。内垫圈是随阀芯上下移动而变形，内垫圈不仅受到容器内气体的压力，而且受到阀芯上下移动的摩擦作用，在密封和喷雾控制中起着很大的作用。内垫圈最重要的要求是与内容物接触不会或较小溶胀、变形和收缩，使用过程性质和尺寸变化小，且不含有可被推进剂和内容物提取的增塑剂和残留物，不会使内容物变色。可用于内垫圈的材料包括：氯丁橡胶－10、腈橡胶－70和丁钠橡胶－70等。可根据内容物和推进剂的种类来选择。

5. 阀芯(Valve stem)

阀芯是阀门的制动元件，有计量小孔和与内垫圈的密封面。上面与按钮相接，下面是弹簧。通过按钮的按下和放松来控制喷射的速度。阀芯材料为尼龙/聚缩醛树脂、乙缩醛树脂。

6. 弹簧(Valve spring)

弹簧作用使阀芯向上，关闭阀门。长期以来，这类弹簧是使用No.300和No.302不锈钢制成。近年来，开始使用316和316L不锈钢(含钼)。

7. 阀体(Valve body)

全部阀的配件都安装在阀体内。阀体下部与接管相连，阀体有节流孔，孔径 ϕ0.5～2mm。阀体材料与阀芯相同。计量阀的阀体内有计量腔，按动一次可喷射出一定量的内容物。

8. 接管(Dip tube)

接管的作用是把内容物从瓶底引出。接管材料为低密度聚乙烯(LDPE)、尼龙和其他热塑性塑料。其要求耐溶剂、推进剂和内容物的作用，伸长和溶胀小，使用时不会脱落。接管底管可切成"V"型槽口，以防止溶胀后接管伸长，触及瓶底，封住管口。

二、各种类型的阀门

1. 标准型阀门(Standard Valves)

标准型阀门是垂直作用的阀门，通过按钮和阀芯的下压，或释放打开或关闭阀门。这类型的阀门是最流行的一种阀门，约80％～90％的阀门以这类标准型阀门为基础，加以改进来满足各种需要。图7－2－17为1英寸连续高速灌装通用阀门，图7－2－18为Summit公司发展新的高速灌装通用阀门，图7－2－19为Summit公司抗破裂和倾斜作用的阀门[10]。

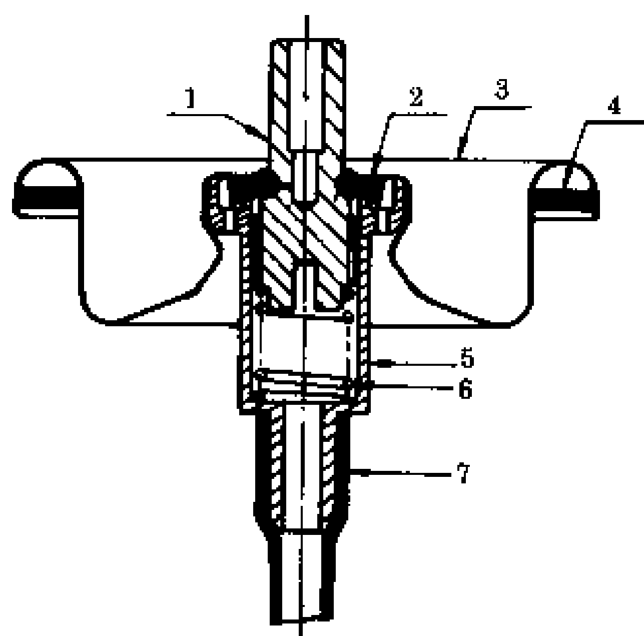


图 7-2-17 1英寸连续高速灌装通用阀门

1,5- 阀体 2—内垫圈 3 固定盖

4—外垫圈 6—弹簧 7—接管

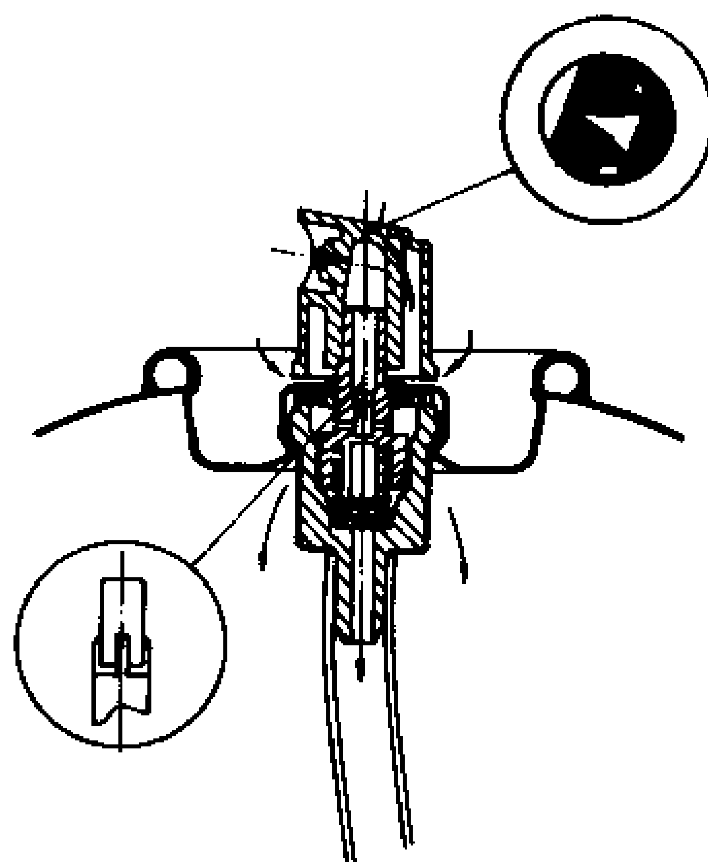


图 7－2－18 Summit公司高速灌装阀门SV－92

这类阀门适用于喷发胶和杀虫剂等。

2. 泡沫阀门(Foam Valves)

泡沫阀门是一种不带接管，可倒置使用的阀门(图7－2－20)。这类阀门无喷嘴，排放通道较宽，可作为排料过程的膨胀腔，产生泡沫。泡沫形状受产品的组成、基质与推进剂的比例影响。

3. 粉末阀门(Powder valves)

粉末阀门与标准阀门稍有不同，对其主要要求是在阀芯密封面两边有平滑流畅的通道，使浆液粉末和推进剂通过，尽量减少粉末的沉积，防止干扰阀门的操作。此外，正确的选择

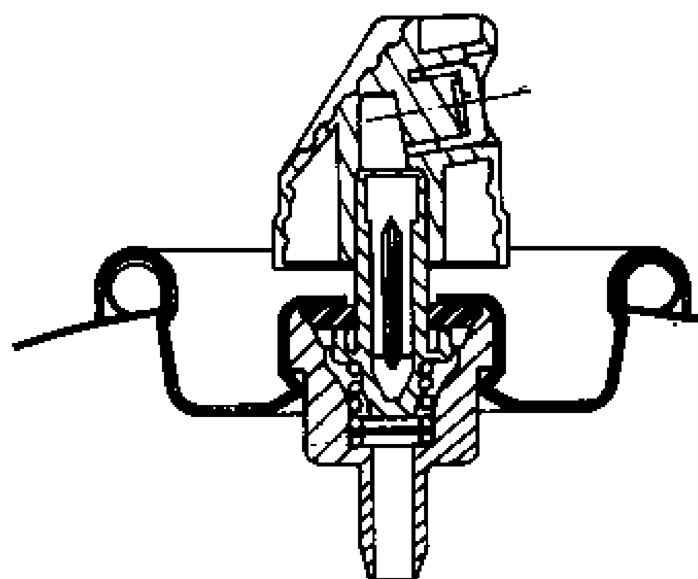


图 7-2-19 Summit公司抗破裂和倾斜作用阀门S-91

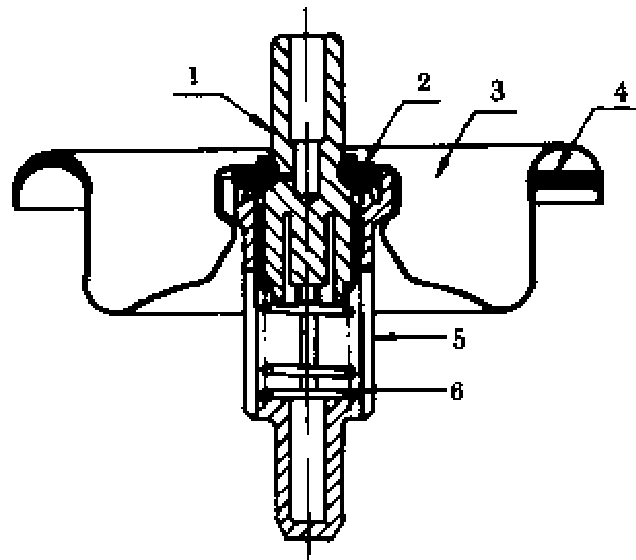


图 7-2-20 连续高速灌装可倒置阀门

1.5—阀体 2—内垫圈 3—固定盖 4—外垫圈 6—弹簧

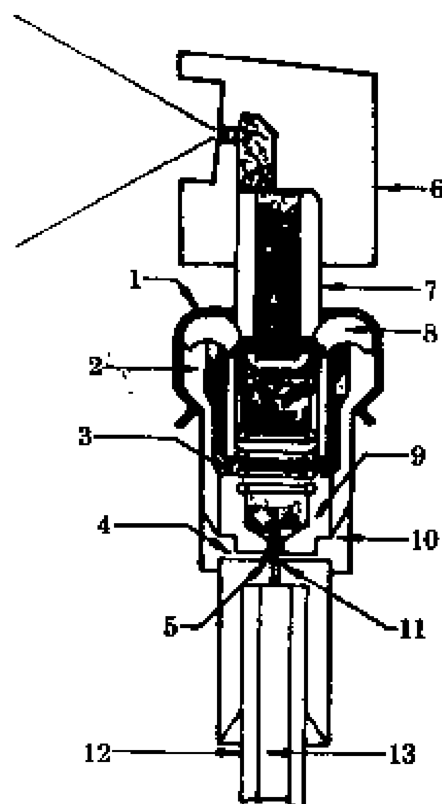


图 7-2-21 水基喷雾阀工作原理图

1—固定盖 2—阀体 3—弹簧 4—通道 5—涡流腔 6—按钮 7—阀芯 8—外垫圈 9—水溶液作用腔 10—推进剂蒸气入口 11—产品入口 12—接管 13—产品

粉末制剂和推进剂也是很重要的。

现今，一些阀门生产厂家专门生产适用于含粉末气溶胶制品的阀门。这类阀门适用于爽身粉和脚用药粉等制品。

4. 机械分散喷雾阀门(Mechanical break-up spray valves)

标准阀门主要是依靠推进剂的压力和气化蒸发使产品分散。机械分散喷雾阀门是利用按钮内的膨胀或旋涡腔产生附加的分散作用来强化产品的分散。在压力的作用下，产品从切向进入膨胀腔，呈螺旋状运动，在高速通过小孔以前，液滴在腔内相互碰撞和与腔壁碰撞，强化分散作用。这种机械分散作用使喷雾粒子变小。

5. 水基喷雾阀(Aquasol valves)

水基产品需要更强的分散作用阀门，这种阀门阀体上有两个进入膨胀腔的入口(图7-2-21)一个入口允许容器上部空间的推进剂蒸气通过，另一入口通过接管吸取产品。入口不可太大，以防止推进剂在接管内蒸发，引起液体空穴。阀芯有较大的内孔，使液滴和蒸气迅速膨胀。

6. 计量阀(Metering Valves)[11]

计量阀的作用是每按动一次按钮，喷出一定量的产品。图7-2-22是一种新发展的鼻孔喷剂用的计量阀。计量腔(D)内有可密封的入口和出口，当按钮未被下压处于关闭的位置时，计量室出口小孔被密封，入口孔打开，因而允许内容物充满计量室。当按钮被下压时，入口被关闭，捕集了计量体积的产品(一般约为50μL)，并打开出口，使产品排出使用。计量阀在各种药用喷剂和高级化妆品中使用。

7. 蒸气相阀(Vapour phase valves)[12]

蒸气相阀(图7-2-23)的工作原理与水基喷雾阀相近，阀体上有一小孔(0.02～0.63mm)，容器上部空间的蒸气可通过小孔进入阀体，由于推进剂蒸气引入阀体

内，这样可改善液滴的分散，减少含固体的悬浮物堵塞，并可直立或倒置操作。蒸气相阀可能会引起容器上面空间的推进剂的损失，造成使用后期容器压力不足，影响喷雾状态，不能排出全部产品。

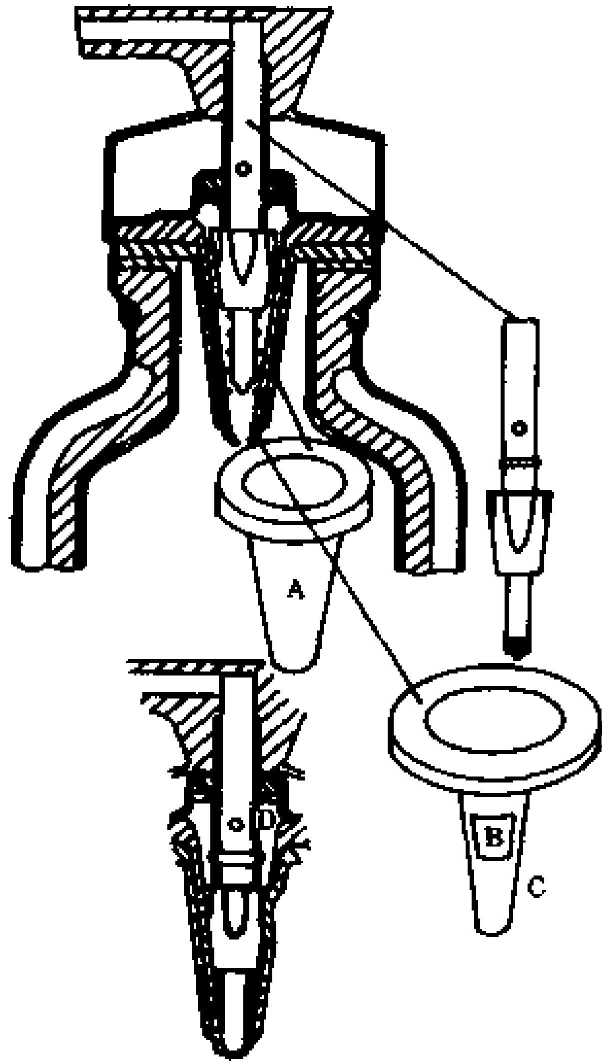


图 7－2－22 鼻孔喷剂用计量阀

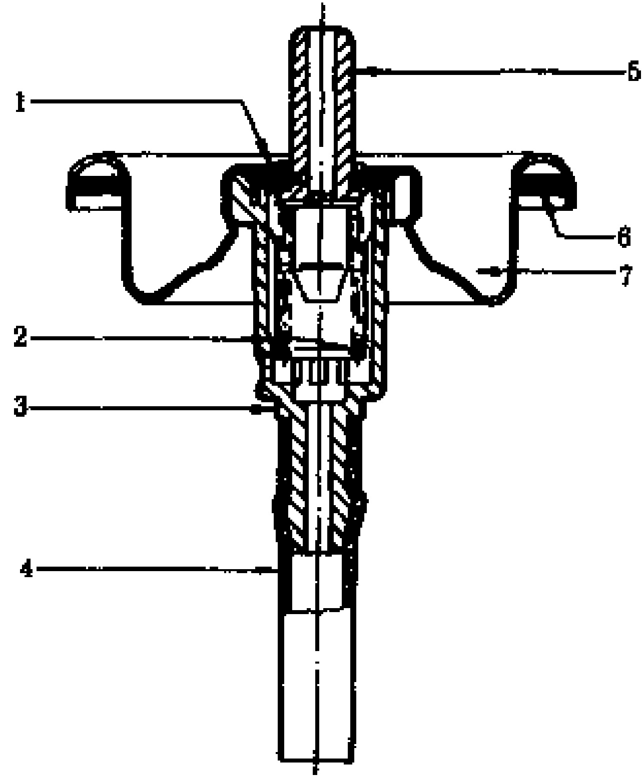


图 7－2－23 连续高速罐装通用蒸气相阀

1—内垫圈 2—弹簧 3—阀体 4—接管 5—阀芯 6—外垫圈 7—固定盖

8. 套筒型气溶胶阀门(Ferrule type aerosol valves)

套筒型气溶胶阀门(图7－2－24和图7－2－25)是用于玻璃和塑料覆盖玻璃容器的阀

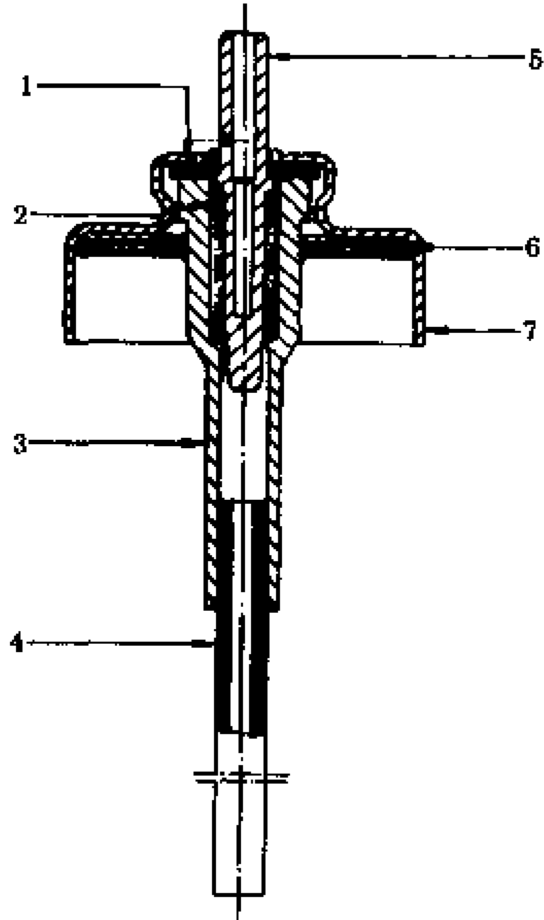


图 7－2－24 高速灌装套筒型阀

1—内垫圈 2—弹簧 3—阀体 4—接管 5—阀芯 6—外垫圈 7—固定盖

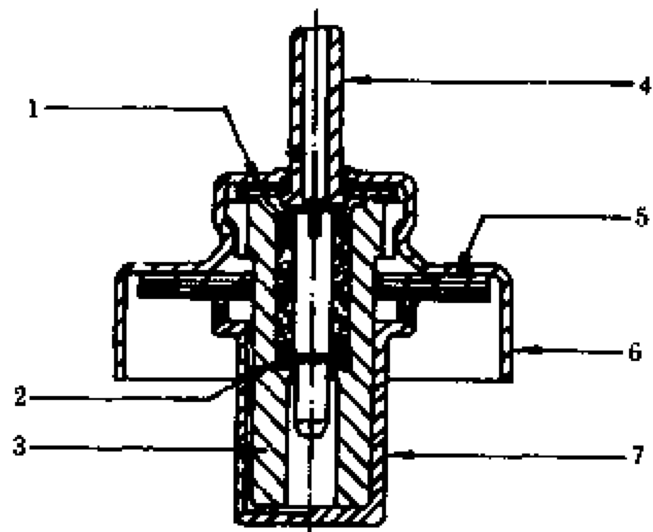


图 7－2－25 倒置套筒型阀门

1—内垫圈 2—弹簧 3—阀体 4—阀芯 5—外垫圈 6—固定盖 7—套环

门，其固定盖是铝制套筒型。阀门有标准型和倒置型，也有计量阀。规格有13，15，18，20或32mm等直径的。它主要用于香水、古龙水、脚用喷剂和药物等产品。

第六节　气溶胶容器盖帽

气溶胶容器盖帽(Aerosol cover caps)是气溶胶容器不可缺少的附件，对于气溶胶的安全使用、运输和贮存是很重要的。

(一) 盖帽的功能

① 防止容器落下时可能引起对喷头的损坏。

② 防止在贮存时因货物堆放产生压力使按钮受压而喷出产品。

③ 避免尘埃和污物积聚在阀门和容器凹陷处。

④ 可使用防伪和防止儿童摆弄，使用带锁紧机构的盖帽。

⑤ 可在盖帽上印上简短说明，如"使用前摇动"等重要信息。加盖帽后，可使整个容器包装更显得精美。

⑥ 盖帽有一定程度的隔热作用，可缓冲热力对喷头的影响。

(二) 各种不同型式的盖帽

图7－2－26列出各种不同型式的盖帽。盖帽由塑料制成，要求表面有较好的光亮度。盖帽较薄，要求有一定弹性和较好的机械强度。

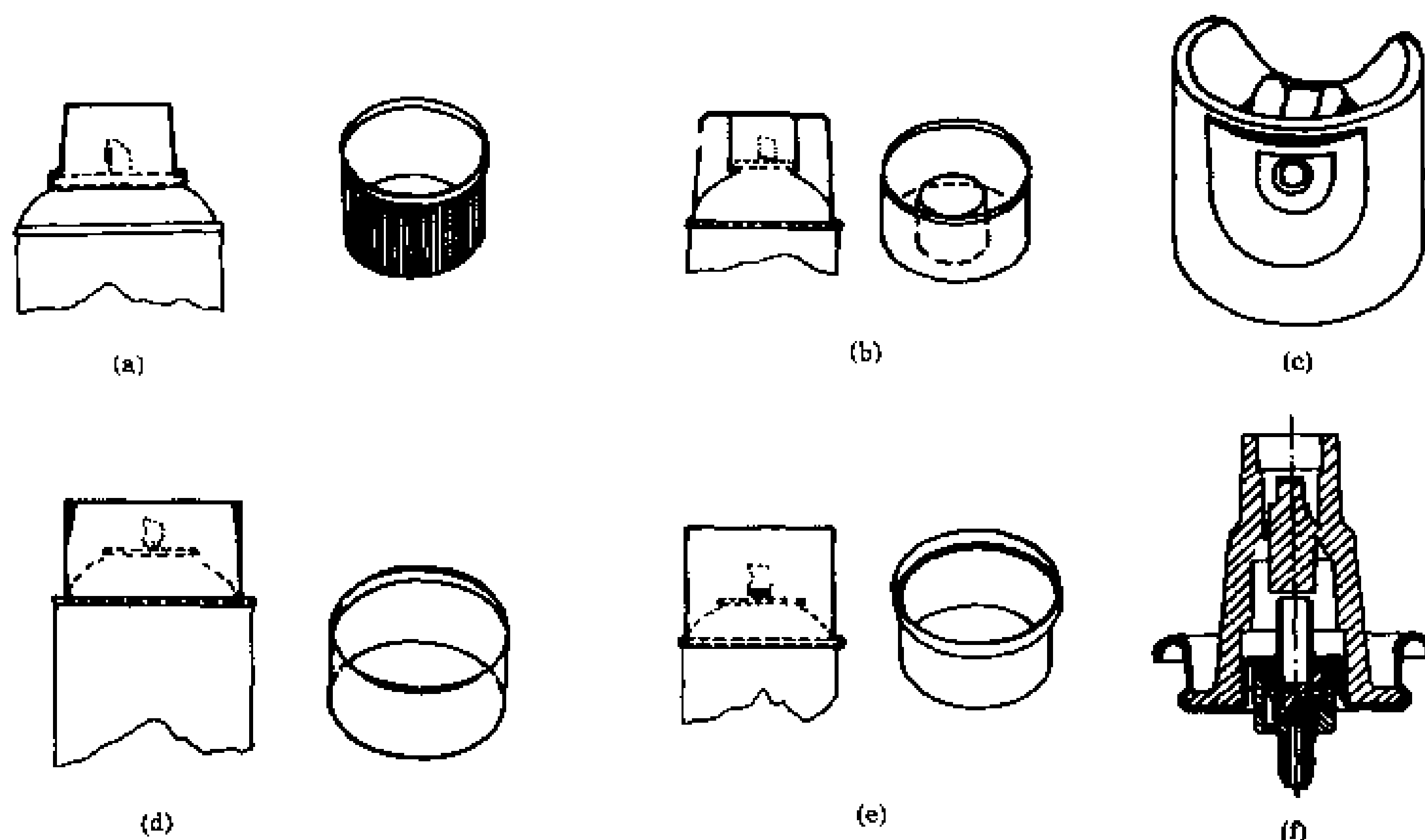


图 7－2－26　各种不同型式的盖帽

(a)—一般盖帽　(b)—双壳盖帽　(c)—Seaquist盖帽　(d)—揿钮式盖帽

(e)—帽边咬口盖帽　(f)　改良Summit S－63型阀门和盖帽

第七节　气溶胶制品的生产工艺过程

一、工 艺 流 程

气溶胶制品一般的工艺流程如图7－2－27所示。

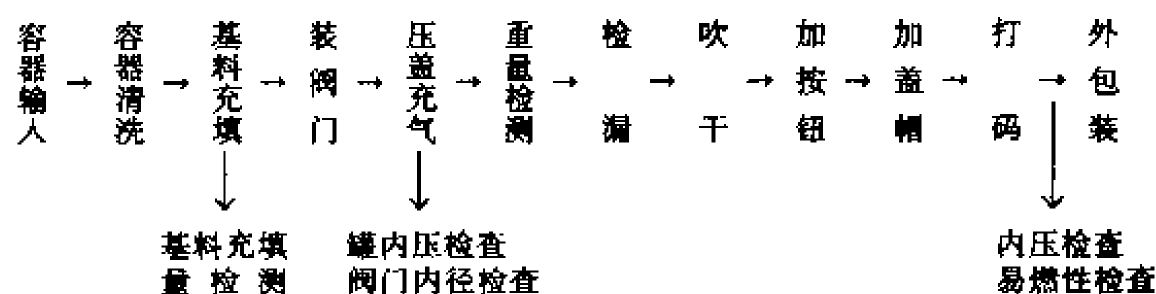


图 7－2－27　气溶胶制品一般的工艺流程图

二、气溶胶制品生产线

典型的气溶胶制品生产线如图7－2－28所示。这类全自动生产线灌装速度可达100～120罐/min(200～250ml容量)。

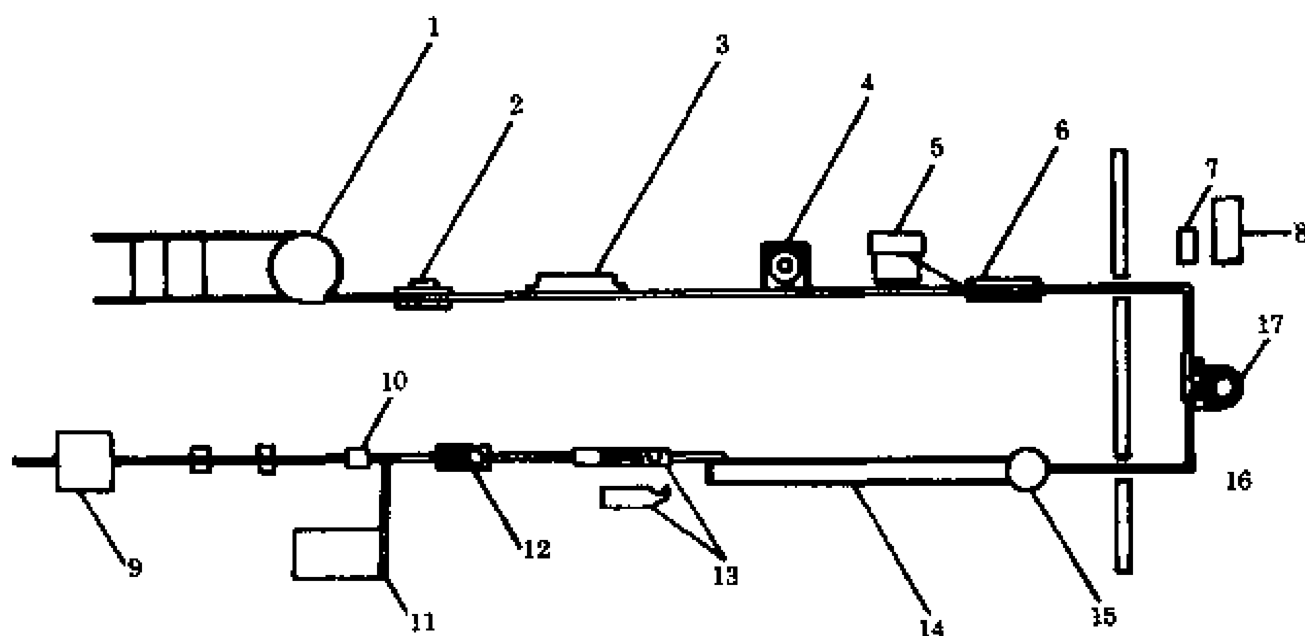


图 7－2－28　典型的气溶胶制品生产线

1—容器输送圆盘　2—罐清洗器　3—打码机　4—基质充填机　5—阀门贮槽　6—阀门插入器　7—水力泵　8—真空泵　9—外包装工作台　10—压盖帽　11—盖帽贮槽　12—加盖帽机　13—吹干机　14—水浴　15—平衡缓冲台　16—充气室　17—压盖充气

Dorland[1]提出一条完整的多功能气溶胶生产线应包括下列的机械设备或单元操作：

① 半自动气雾罐贮运圆盘。

② 罐清洁器(吹气或吸气式)。

③ 罐打码机。

④ 空罐计数器。

⑤ 钢球投载器(选件，用于带粉体基体，加强混合作用)。

⑥ 粉末充填器。

⑦ 第一基质充填机，体积可加至250ml。

⑧ 第一基质充填机,体积可加至750ml。

⑨ 生产线速度指示器。

⑩ 自动基质重量检测器。

⑪ 阀门插入器。

⑫ 阀门盖封压机。

⑬ 贮存缓冲平台。

⑭ 9或18头盖下气体充填机(Under－the－cap,简称U－t－c)。

⑮ 12头通过阀门灌装气体充填机(Through－the－valve,简称T－t－v)。

⑯ 自动产品重量检测器。

⑰ 阀门按钮自动下料斗。

⑱ 罐清洗器(选件)。

⑲ 4～6道热柜和空气吹干器。

⑳ 贮存缓冲平台。

㉑ 连续贴标签设备(在运转过程)。

㉒ 加盖帽设备。

㉓ 从上压盖帽设备。

㉔ 清整、检查、装箱工作台。

㉕ 纸盒密封和打包机。

㉖ 纸箱打码机。

㉗ 纸箱计数机。

小规模生产气溶胶设备是半自动或手动的灌装机,包括基质充填,加压阀门,充气。也可加压阀门与充气同时进行。

第八节　不用推进剂的分散泵

不用推进剂气溶胶分散体系沿用时间很久,至今仍保持一定市场份额。与使用推进剂的气溶胶体系比较有它的优缺点。

(一) 不用推进剂的气溶胶分散体系的优点

① 产品配方较简单。

② 不存在推进剂毒性、可燃性和环境保护问题。

③ 充填操作简单。

④ 不存在使用耐压容器问题,可广泛应用各种材料和形状的容器。

⑤ 可能选用较轻的包装,携带方便。

⑥ 生产设备投资低,容器成本约为一般气溶胶制品的一半,产品价格较便宜。

这类气溶胶制品与一般气溶胶制品比较,使用时较不够方便、快捷,雾化程度稍差。

(二) 各种不用推进剂的分散泵

1. 手压式喷雾泵(Mechanical finger pump)

手压式喷雾泵是最主要的不用推进剂的分散泵。可应用于粘度较稀的溶液,或悬浮

液。这类喷雾泵一般分为四类:

① 通用喷雾泵: 每次喷出量约1ml,中等至较粗的粒度。

② 通用分散泵: 分散乳液状制品,如液体皂,每次喷出量约1ml,粒度粗。

③ 细雾分散泵: 每次喷出量0.05～0.2ml,可喷出较细的雾状。

④ 脉冲喷雾泵: 每次喷出量超过1ml。采用把手式水平方向按动的触发器。

这类喷雾泵有压盖型和旋盖型两种。旋盖型有M20×3和M22×3.175两种螺纹尺寸。

2. 挤压式塑料瓶(Plastic squeeze bottle)[11]

挤压式塑料瓶如图7－2－29所示。当瓶被手挤压时,被喷液体经接管上升至喷雾塞,与接管顶部附近单向阀进入的空气混合,当混合物离开塞子时,混合物受到出口限制,压力增加,足以使离开塞子的混合物分散,产生喷雾。这种挤压式塑料瓶可用于喷发胶、干冰喷射和鼻用减少充血喷剂和其他药物。这种分散系统主要的缺点是当作用在瓶上的压力松弛后,空气会从接管吸入产品中,在某些情况下会使产品发生氧化作用。

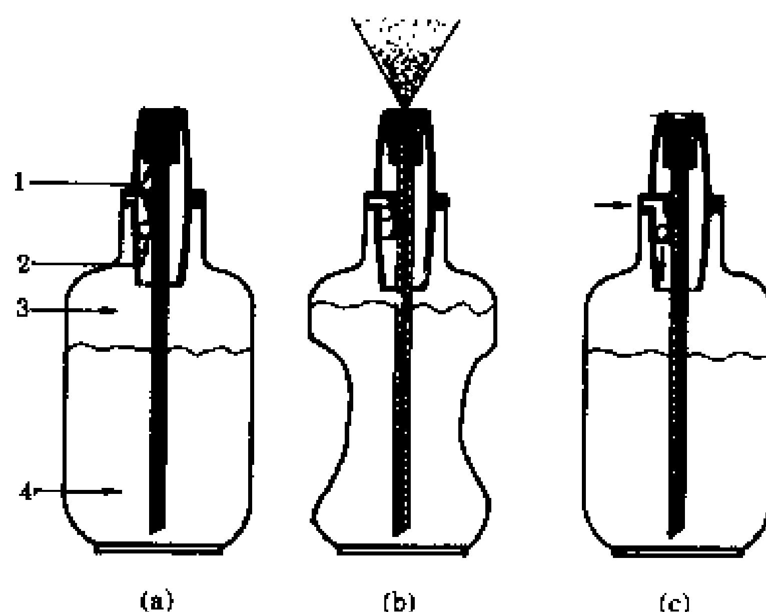


图 7－2－29 挤压式塑料瓶

1—空气喷出通道 2—单向阀 3—空气 4—产品

(a)—正常状态 (b)—挤压瓶产品喷雾 (c)—放松后空气进入瓶内

3. 橡皮球喷雾泵(Rubber ball pamp)

这是一种传统的雾化体系,其工作原理如图7－2－12所示。使用时需用手加较大的压力,喷雾速度较慢,但在居室和发廊仍有人使用。

此外,还有其他类型的喷雾系统,只用于某些特殊制品,市场份额较低。

参考文献

〔1〕 Johnson, M.A. The Aerosol Handbook, 2nd Edition, Wayne Dorland Company, 1982

〔2〕 Wilkinson, J.B. eds, Aerosols, in Harry's Cosmeticology, The, Chemical Publishing Company, Inc., New York, 1982, pp. 800～848

〔3〕 Sciarra, J.J. et al, The Science and Technology of Aerosol Packaging, Awiley－Interscience Publisation, New York, 1974

〔4〕 Spray Technology &Marketing, vol.3, No.11, 18～19(1993)

〔5〕 Spray Technology &Marketing, Vol.3, No.6 20～21(1993)

〔6〕 Daly, J.J., Replacements for CFC Propellants－A Technical/Enviromental Overview, Spray Technology &Marketing, Vol.3, No.2 34～38(1993)

〔7〕 Johnsen M.A. Halons－The Twilight Years, Spray Technology &Marketing, Vol.4, 24

〔8〕 Boulden, M.E., Use of dimethyl ether for reduction of VOC content, spray Technology &Marketing, Vol.2, No.5 30～36(1992)

〔9〕 Johnsen, M.A. Carbon Dioxide, Spary Technology &Marketing, Vol.3, No.9 30～36,54～55(1993)

〔 10 〕 Technically Speaking, Sray Technology &Marketing, Vol.2. No.9, 20~21(1992)
〔 11 〕 SanGiovanni, M.L., New developments in nasal sprayers, Spray Technology &Maketing, Vol.3. No.6, 28~31(1993)
〔 12 〕 Valver – The Next Generations, SPC, Vol.67, No.9, 33~34(1994)

第三章　化妆品容器和包装

包装(Packaging)可看作是产品运输、经销、贮存和最终使用过程的配套体系，包装是确保产品在安全条件下，以最低成本被安全地运送至最终消费者手中所涉及的技术措施。包装包括个体包装、内包装和外包装。

原则上看，化妆品包装与其它产品的包装没有什么不同之处，其最重要的功能是保护内容物。但化妆品是一种兼备生活必需品和嗜好品特性的消费品，化妆品的包装设计和改进对其在市场上取得成功的影响远比其他工业品大。特别是随着消费者多样化、个性化和包装技术及材料的进步，化妆品的容器和包装也有较大的发展，成为化妆品公司市场竞争的重要领域。一些化妆品公司专门成立生产和制造包装的部门，或专门委托一些有名包装容器公司为其制造专利包装容器。

容器和包装的设计不仅是从审美的角度进行外型设计，而应该是在维持和提高其基本保护功能，力求高功能、多功能和保证质量，同时还需具有成本意识、促销意识和环境保护意识。从这些角度看，包装技术是一门艺术，又是一门科学和工艺学。包装设计不仅是外型设计的工作，而且也是化妆品工程师、公司经理和营销人员应共同关注的问题。

化妆品容器和包装是多样化，它利用各种各样的基质材料，包括塑料、玻璃、纸、纸板、金属、木材以及它们组合而成的材料。包装工艺过程也是多样化的，它包括塑料加工、金属工艺、印刷工艺、机械设计和模具的加工等。

第一节　包装的基本功能

包装是产品外表，不仅反映产品风格和形象，而且也反映生产和经营者的风格和形象。这种风格和形象是通过广告，营销点橱窗显示给消费者。包装设计师的责任不仅是使包装有诱人的外观，刺激消费者购买的欲望，而且要求设计的包装具有其基本功能。包装的基本功能可总结如下：

① 容纳产品。包装(特别是内包装)是作为产品容器，盛放产品和已进行个体包装(如胶囊)产品。化妆品可以是流动性液体(如香水)、粘液(如香波和乳液)、自由流动的粉末(如爽身粉)、膏霜、粉饼或固体(如香皂)，不充装在容器内是不可能出售的。

② 防止产品溢出和泄漏。

③ 保护产品，使之免受机械和环境的损害，以达到避免运输过程的破坏，延长货架寿命的目的。

④ 识别产品牌子、制造厂家、保存期限和产品规格编号等。

⑤ 展示产品的主要特性、使用方法和注意事项。

⑥ 通过图文设计，增加产品的销售魅力。

包装要达到这样的基本功能是要花费一定的经济成本的，这些与市场需求、盈利、售

价和产品销售对象有密切的关系。

第二节　化妆品容器的特性

较理想的化妆品容器应具备如下的特性:

(一) 具有保护内容物的功能

1. 内容物的渗透性

除玻璃和金属容器外，内容物都会不同程度地存在着通过容器的渗透现象，纸容器及塑料容器对某些内容物的渗透量相当大。不同溶剂和基质对不同塑料的渗透性不同，例如，水容易透过纤维素及聚乙烯醇等亲水性聚合物，但很难透过像聚乙烯等疏水性聚合物。又如，正己烷等非极性内容物，则在亲水性聚合物中较难透过，而在疏水性聚合物中则容易透过。即极性相似的物质之间容易发生渗透现象。对于非极性的溶剂或基质，低密度聚乙烯(LDPE)和聚丙烯(PP)的渗透系数最大，高密度聚乙烯(HDPE)渗透系数较小，加强聚氯乙烯(RPVC)渗透系数最小。

内容物渗透现象对化妆品质量影响很大。香精透过会使产品变味，甚至变质;内容物部分组分透过会引起内容物变质，渗出物还会影响包装或标签上印刷的油墨变色和脱落，导致容器表面装饰被遮盖和发生渗色。一些薄膜封装的产品，由于外界环境水分渗人，也会导致产品变质。

为了防止渗透，可采用复合技术，如用无渗透性的金属箔作层复合，制成复合管和复合膜。

2. 光透过性

化妆品容器可以是透明、半透明和乳白的。可见光和紫外线会不同程度地透过容器引起内容物变质、变色和药物分解等。对化妆品容器，常常要求能看清楚内容物，将有色或清澈透明的内容物装入透明容器中可提高商品的魅力和商品价值。玻璃及各种透明塑料可制成透明容器，根据材料和加工方法可大大地改变其透明性，如通过两轴向延伸可提高聚丙烯和聚酯等塑料的透明性、冲击强度，降低气体和水蒸气的渗透性。透明玻璃可通过添加着色剂制成透明的有色玻璃;透明塑料可添加紫外线吸收剂的方法减少紫外线的透过。也可在内容物中添加紫外线吸收剂增加内容物的耐光性。

为了防止紫外线透过对产品的影响，可使用不透明乳白的容器，或将透明容器放人纸盒等遮光容器中以避免日光直接照射。紫外线的照射也会使塑料容器变质分解、变色和变脆。为了防止这种情况的发生，通常在基础材料中添加紫外线吸收剂，或添加遮光效果好的二氧化钛制成乳白色容器。

3. 耐气候性

包装容器应具有耐气候性(耐光、耐热、耐湿和耐水性等)。塑料包装容器在货架长期摆放会变色;在贮运过程中会遇到低温(如−30°C)严寒和高温天气，塑料的强度会改变，造成产品破损;纸和塑料薄膜包装对水和潮气较敏感，受潮和湿水后外部装饰印刷涂层会引起局部变色，甚至变质;一些带有金属薄膜的装饰(如金色和银色花边)遇到一些沾污气体(如硫化氢)会变黑。

增强包装的耐气候性主要是从选择优质包装基础材料着手。如选择合适的塑料，增加表面涂层等。

4. 耐冲击性

玻璃容器脆性较大，易碎，玻璃瓶耐冲击性与玻璃组成、加工工艺(如退火条件)和瓶型设计有关。特别是用于气溶胶的玻璃瓶，大规模使用前需通过下落试验和耐冲击试验。

塑料容器的耐冲击性与塑料种类、瓶型设计和瓶的厚度有关，如聚乙烯抗落地的冲击强度较高，但聚苯乙烯、聚氯乙烯若不配入提高冲击强度的添加剂则是较易豁裂的。一些添加剂的使用有时会影响耐药性。容器在大规模投产前，必须进行综合性强度确认试验。

5. 耐压性

化妆品中有一些是含有醇类等挥发性有机化合物，随着运输和贮存环境的温度变化，容器内的压力会增减；某些内容物成分易被氧化，容器内的氧被消耗会降低内压。由于内压变化，塑料容器会时而隆起，时而凹入。要增加塑料容器的耐压性可加厚瓶壁，选用强度大塑料，瓶型设计也起着很大的作用。耐压性在气溶胶制品的容器更显得重要。

6. 耐微生物性

包装容器若被微生物污染，会污染充装的内容物。微生物会把内容物作为营养源而不断繁殖，使化妆品因微生物污染而变质、发臭和变色。玻璃容器易清洗干净，不易带菌，而塑料容器较易吸附细菌，需要清洗和消毒。尽管内容物中已配入防腐剂，以防止微生物的繁殖，但对包装容器也必须按无微生物污染那样的进行制造和保管。

纸盒、纸箱等包装在高温、高湿状态下易繁殖霉菌，影响商品价值。一般可在造纸过程添加防霉剂，或使用防霉涂层及喷剂。有些微生物会腐蚀铝罐。

7. 抗静电性

塑料容器易带静电，特别是冬季，在低湿度条件下更为突出，在百货公司和超级市场的敞开式货架上，塑料容器或薄膜带静电，吸引空气的尘埃，使产品污染，这也可能产生上述的细菌污染。

(二) 容器材料与内容物的配伍性

化妆品的种类和剂型多种多样，很难找到一种容器材料适用于所有类型的化妆品，因此在设计和开发产品包装容器时考虑容器材料与内容物的配伍性(或称适应性)是最重要的问题，包括剂型、挥发性、腐蚀性、反应活性、气味、密度和对潮气的敏感性等。

1. 耐药品性

内容物含有的成分是复杂的，包括各种油脂成分、溶剂和活性物等，这些组分有时会与容器相互作用引起包装容器变质，如引起容器膨胀和提取塑料容器的增塑剂使容器变脆，例如乙醇会引起聚丙烯腈－丁二烯－苯乙烯树脂(ABS)、聚丙烯腈－苯乙烯(AS)和聚苯乙烯(PS)和聚氯乙烯等树脂材料的膨胀；凡士林和液体石蜡会引起低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)和聚丙烯(PP)等树脂材料的膨胀。容器材料膨胀会造成变形、破损、溶解、变色和药物吸附等问题。

聚乙烯树脂容器，如果充装含表面活性剂的乳液，在贮存过程中，有时会发生环境应力破裂，使容器发生龟裂，内容物漏出。这种应力龟裂纯属物理现象，在其发生时并不发生任何化学变化。为了防止应力破裂，可将丁烯和丙烯与乙烯共聚，通过阻止巨大结晶化而

使聚乙烯改性，改性后它的刚性和压缩强度降低。

2. 耐腐蚀性

金属容器与内容物接触时有时会引起腐蚀，使器壁穿孔，特别是气溶胶容器更为突出。防止腐蚀的方法是在容器内作涂层处理和内容物添加缓蚀剂。

(三) 使用的功能性和安全性

近年来，化妆品容器向多功能、高功能化发展。无论何种容器都必须是使用方便，使用中没有可能危险性，而且使用后容器废弃处理。

使用的功能性主要是指包装容器使用方便，包括容器握拿的方便，开盖容易，具有有效地取出内容物的功能(如喷雾、泡沫、计量泵、滚球式开启方式、各种类型涂抹工具和容器盖、粉末制品用的粉扑或海绵等)和恰当的容量等。

使用的安全性主要是指考虑不同包装容器在不同场合和不同使用对象时使用过程的安全性。例如浴室使用和儿童使用的化妆品尽可能的不使用玻璃瓶，以免可能被摔碎，碎片有可能引起划伤；设计容器锐角部分的形状，不论采用何种材料，均需保证消费者使用时不会划伤手指。此外，文字说明、使用方法和注意事项方面应向消费者有简单明了的标示，确保产品的安全使用，特别是容易引起皮肤过敏的一些特殊化妆品更应着重考虑。

(四) 生产的可行性

现今，化妆品生产已形成较大规模的连续和间歇式的生产，因此，容器包装形态必须选择连续生产可行性高的、使之能利用高速充装设备和传送带进行操作。在设计容器包装时必须考虑到连续充填包装过程和容器本身制造和生产可行性。



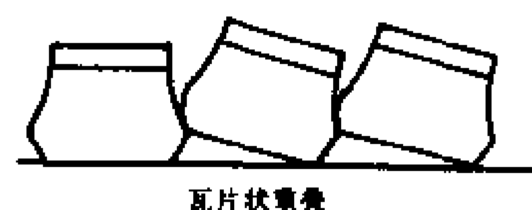


图 7-3-1 某些造型的瓶在传送带上输送情况

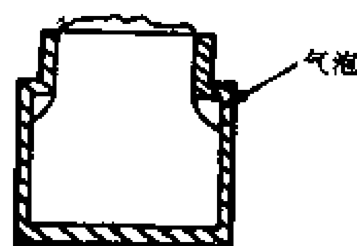


图 7-3-2 锚型瓶使用一般灌装机形成的气泡

瓶在高速传送带上输送时，水平断面为圆形、正方形和矩形的瓶不会发生阻塞，而水平断面为三角形、菱形和椭圆形的瓶容易发生阻塞，这样会造成高速传送带上的卡住阻塞现象(图7-3-1)。此外，一些瓶形也会在输送带上发生挤叠现象。一些锚型瓶充装膏霜时易在死角处形成气泡(图7-3-2)，造成充装的困难，这种情况下，只能使用灌嘴和容器同时旋转的灌装机才可一次性进行填充而不产生气泡。一些蜡类含量较高的无水膏体，冷却时表面收缩，在容器设计时，容器中心部分应略为向上凸起，不应呈半球形，以免冷却后表面中心形成下陷表面。这些问题都需要经过生产实践进行试验，才可对容器设计作出确认。

(五) 经济性

根据价值分析的解析方法，物品的价值可用其功能与成本的对比来表示。若功能相同，成本越低越有价值；而成本相同，功能越大则价值越高。包装容器的成本应有一定的限度，根据国外的一些统计资料，一般消费品的包装费用在销售价格中占15％以下，商品销售价格高的情况下可小于15％，对销售价格低的商品来说，就必须充分降低包装成本。

在设计容器包装时，必须考虑经济成本，消费对象(如年龄组、性别、不同经济收入阶层)和产品的特性。

外包装的设计对贮存和运输成本也有影响。现今，集装箱运输系统是有效的输送方式，外包装的尺寸设计使之适应于集装箱运输，其包装的集积性好，可更有效地利用空间，节约运费。

(六) 促销性

促销性是相对于使用的实用功能的装饰功能，也是化妆品在市场上竞争取得成功所必须具备的特性。容器包装不仅反映产品，而且反映生产该牌号产品公司的风格和形象，往往体现对企业的信赖和商品的特长。通过广告、零售和批发系统向消费者展示其形象。容器包装设计师的责任是设计造型精美别致包装，使消费者喜欢该产品，并激励起消费者购买的欲望。

容器包装造型设计和色调是具有潮流性的。不同国家和地区、不同的民族习惯、不同年龄组、不同文化背景和经济收入的人的喜爱是有差别的。设计者应根据产品主要销售对象的特点设计造型和色调，不可盲目模仿别人造型和风格。

第三节　化妆品容器和包装使用的材料

化妆品容器和包装使用的材料包括塑料、金属、夹层复合材料、玻璃、纸和纸板、木材等。近年来，随着科学技术的进步，化妆品容器的基础材料和加工方法都有较大的发展，如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的应用、树脂的复合技术、塑料容器的表面处理、金属真空蒸镀技术和各种精细印刷技术等。

(一) 塑料

塑料是化妆品和洗涤用品最通用的包装材料。由于塑料包装成本较低、加工容易和使用安全，所以，近年来塑料的使用更加普遍。尽管人们对环境保护和塑料的生物降解很关注，化妆品和洗涤用品包装使用的塑料类型有变化，但塑料包装应用的广泛性仍未改变。

塑料用的树脂按性质可以分为两类：热固性树脂和热塑性树脂。

1. 热固性树脂

热固性树脂具有加热时引起化学反应，经过压制成型后硬化，若再加热会分解的性质。这类树脂包括密胺、酚醛和脲醛树脂。部分特殊用途还使用丁腈橡胶(NBR)、异丁烯－异戊二烯橡胶(IIR)和硅橡胶。在容器包装制品中，主要用作盖帽和密封垫。

近年来，由于各种不同类型热塑性树脂发展，热固性树脂已大量地被其他材料所代替。

2. 热塑性树脂

热塑性树脂具有加热时熔融，可进行挤出成型或吹塑成型，或注射成型，冷却后凝固，再加热时，只要不超过其分解或氧化温度则会重新熔化的性质。化妆品容器用热塑性树脂包括如下各类树脂：

(1) 聚乙烯

聚乙烯热塑性树脂包括低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、高密度

聚乙烯(HDPE)和乙烯共聚物。

三个主要因素影响着聚乙烯的性质：结晶度(密度)、平均相对分子质量和相对分子质量分布。在聚乙烯结晶区分子链是平行排列的，而在无定形区分子链的排列是任意的。HDPE树脂分子链含有较少的支链，因而，链的排列较致密，结晶度可达95%。相对密度0.941～0.965。LDPE树脂结晶度为60%～75%，相对密度0.915～0.940。LLDPE树脂结晶度为60%～85%。结晶度越大，相对密度就越高，并随着密度的增加，聚乙烯热软化点、耐气体和水蒸气渗透作用和刚性增加。然而，相对密度增加，耐应力破坏作用和低温韧性则减小。平均相对分子质量的增加，树脂刚性增加，抗张强度和耐应力破坏作用则增大。相对分子质量分布较窄，接近平均相对分子质量的树脂有较高的低温冲击强度和较低的扭曲变形、有较宽相对分子质量分布的树脂一般具有较高抗应力破坏作用，加工较容易。

聚乙烯树脂具有一些特性，使其在容器包装方面有较广泛的应用。由于聚乙烯树脂具有真正的热塑性，可用各种方法加工成型，其中包括注射成型、挤出成型、吹塑成型、真空或压力成型和转动铸塑成型。在加工过程中它不会降解，具有化学惰性，不与内容物反应。LDPE与乙醇和表面活性剂等接触时有时会发生龟裂，如果选择熔体流动指数(Melt flow index)较低的高相对分子质量的聚乙烯则可克服这个问题。熔体流动指数约为1的树脂最适用作包装材料。聚乙烯有较低的水蒸气渗透性，因此，适用作水基液体或乳液基洗涤产品的包装容器。

聚乙烯用于加工包装容器的主要缺点是有高的氧渗透性，对一些油类耐油性差，并且由于带静电，较易吸尘和脏物。还因印刷油墨不容易润湿非极性表面，所以聚乙烯较难印上文字或图案。有一些方法可克服聚乙烯表面上印刷的困难，最常用的是火焰处理，使容器转动，其表面在氧化焰上处理约15s，使塑料氧化，即可直接印刷在氧化的表面上。其它用于改善聚乙烯可印刷性的方法还有化学氧化法和用于薄膜印刷预处理的电晕放电法。

LDPE有光泽，呈半透明状，质软。常被用于挤压成型，加工成容器、软管、塞子和垫圈。它的缺点是容易受内部和外部应力的影响。密度为0.925～0.940的中或低密度聚乙烯适用于制造较柔软的塑料瓶，但对香精的渗透性较大。

HDPE为乳白色，无光泽，水分透过率很低，相对密度为0.940～0.995的HDPE适用于制造塑料瓶和管。

聚乙烯的另一应用是制造收缩膜，收缩膜使用的高相对分子质量低密度的聚乙烯(HMW－LDPE)。平的聚乙烯膜被拉伸，卷在卷轴上，卷轴的转速较拉伸速度快，薄膜在冷却前被拉伸，最终产品处于受应力的状态。以后薄膜包封后加热引起应力松弛，结果薄膜收缩。

近年来，由于聚乙烯具有高的惰性、良好的低温热密封能力等优点，现已应用于塑料夹层的复合管的生产。聚乙烯也可与各种不同的塑料共聚，如聚丙烯、乙烯醇和乙酸乙烯酯等。聚乙烯－丙烯共聚物用于生产瓶盖和密封垫；聚乙烯－乙烯醇共聚物和聚乙烯－乙酸乙烯酯共聚物用于生产包装衬里。

(2) 聚丙烯(PP)

在包装中使用最重要的一种聚丙烯是全同聚丙烯(Isotactic polypropylene)。它的相

对密度约为0.9，软化点165°C，这种材料几乎完全成结晶结构，透明度不及HDPE。PP具有较高的硬度、韧性和熔点。PP有很多性质相似于聚乙烯，它有两方面突出的特性：耐外界应力的破坏和良好的扭曲特性。它可以反复折弯，曾有人试验，将PP板反复折弯7000万次而不被折断。它很适合于制造单按式瓶盖。

PP可用于制备薄膜，其透明度优于相应的聚乙烯薄膜，并已广泛用于包装工业。双向拉伸的PP薄膜(取向聚丙烯薄膜)的耐潮气性能，透明度和韧性都有较大的改进。PP膜有较高的熔点，因而它与聚乙烯结合使用可改善其热密封的性质。

PP也可用于制造吹塑瓶和密封垫，用PP制成塑料瓶的韧性比HDPE好。同样厚度塑料瓶，PP塑料瓶较轻和强度较高。

(3) 聚氯乙烯(PVC)

纯聚氯乙烯是很硬的，由于加热它会降解，故PVC不适合于加热成型，常常需要添一些增塑剂、热和光的稳定剂，以改善其性质。

化妆品和洗涤用品的包装使用三种类型的改性PVC：增塑的PVC，含增塑剂质量分数高达30%，它很柔软，适用于软管和再充填的容器；硬PVC，约含质量分数为4%以下的增塑剂，适用于制造热成型的盒和碟；未增塑的PVC是很透明的，含有抗冲击的改进剂(如含质量分数为10%丁烯/苯乙烯树脂)，适用于生产塑料瓶。

改性PVC有较高的水蒸气渗透性，气体渗透性比聚乙烯低。PVC与聚乙烯不同，它容易印刷，可不经预处理。

近年来，PVC在化妆品包装的应用有所减少，由于生物降解差，燃烧时又会产生有害的氯化物，故从环境保护的观念出发，世界上一些国家已禁止使用，有些国家控制使用。

(4) 苯乙烯(PS)

苯乙烯是很硬和脆的塑料，耐冲击性较差、耐气体和水蒸气的渗透性较高，易于受应力破裂，耐药性差。尽管苯乙烯有不少缺点，但仍在包装工业中有较广泛的应用，其优点是热成型容易，易于印刷，有优良的光学特性，透明和有光泽。

近年来，较常使用改性的共聚物，如苯乙烯/丙烯腈共聚物(SAN)，它透明，有光泽，耐冲击性好，有耐油性。常用于制造雪花膏容器，袖珍式、细圆条杆状容器(如睫毛油容器)和瓶盖等。丙烯腈/丁二烯/苯乙烯(ABS)树脂抗冲击性高于SAN树脂，用于袖珍式等容器特别需要耐冲击性好，但它耐香精和醇类的性能差。它常被选作化学镀和蒸镀的基础材料。

(5) 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)

PET具有优良的光学性质，近似于硬玻璃，它透明，有光泽，耐药性和外观都很好，对气体和水蒸气渗透性低。PET常用于纸箱外包装、夹层复合材料、高档化妆品的容器。尽管成本较其它树脂高，但由于其光学透明性和环境保护方面可接受的性质，PET在化妆品包装的应用上日益广泛。

(二) 玻璃

玻璃是沿用最早的化妆品包装材料，至今仍较广泛使用。玻璃容器的优点包括：光学性能好，能看清内容物，化学惰性，不与内容物反应(碱性内容物除外)，不会产生不愉快的气味，完全不透气和水蒸气，耐热性好，不会变形，抗压强度大，加工成型可制造出外形精

美的各种造型和玻璃瓶，密度较大，有重量感。其缺点包括：耐冲击强度差，易破损，破碎玻璃会损害其它物品，重量较大，流通运输成本较高。

常用的玻璃材料是钠钙玻璃，制成透明或着色的玻璃瓶，多用于药物、化妆水和乳液等产品。铅玻璃透明度高，光折射率大，常被称为晶质玻璃，主要用作高级香水瓶。乳白玻璃是无色透明玻璃中分散着无色微细氟硅酸钠结晶，由于光散射的作用，看起来呈乳白色。结晶的粒子更加细小时称为玉石瓶，粒子增大时称为蜡石玻璃，这类玻璃常用作膏霜瓶。近年来，磨砂玻璃瓶在一些高档化妆品中也较广泛地应用。玻璃瓶也可用作气溶胶容器。

玻璃容器的成型方法包括吹制成型、压制－吹制成型和压制成型。根据瓶型不同可选择不同的加工成型方法。

(三) 金属

1. 铝

铝质轻，易加工成型和较耐腐蚀，广泛用作气溶胶容器，口红、袖珍型、染眉毛制品和铅笔型制品的容器。若对表面进行装饰和内部进行防腐涂层处理，可进一步改进铝制品的功能。铝还可制成铝管和复合管，铝箔和复合膜用于各类包装。尽管复合管包装已在牙膏中开始应用，但铝管牙膏在我国牙膏市场中仍占较大的份额。

2. 黄铜

黄铜是铜和锌的合金，呈金黄色，相对密度较高。常采用透明保护层、电镀、蒸镀和油漆进行处理。主要用于袖珍型容器和口红的容器，以及一些化妆品的附件。

3. 马口铁和不锈钢

马口铁主要用于气溶胶的容器；不锈钢主要用于气溶胶阀门的弹簧和其它一些需要耐腐蚀的配件。

(四) 复合夹层材料

化妆品和洗涤用品的包装有各种要求，如诱人的外观，不渗透水和挥发性的油类等，采用单一的包装材料很难满足这些要求。60年代开始，发展复合夹层材料，主要用于可折叠的管包装(如牙膏管)。这类复合夹层材料把塑料外观及其防腐蚀作用和铝的不可渗透性以及可折叠性优化组合起来，一般构成为聚乙烯/铝箔/聚乙烯，或聚乙烯/纸/聚乙烯等。

如果包装管只用塑料制造，当挤压时，由于塑料的刚性，不能被折叠；当产品被挤出后，压力消失，塑料管反弹，将空气吸入管内，对产品的保存有不良的影响，并且也很难判断余下内容物的量。使用铝的复合管可克服这些问题。特别是一些对铝有作用的内容物和一些遇金属会催化变色的产品(如染发剂)更显得需要。复合夹层管加工过程较复杂，成本较高，但在一些特殊化妆品、药品和高档产品中的应用日益广泛。

(五) 纸类包装材料

纸类包装材料主要用于外包装，如纸盒、纸箱、标签、说明书和肥皂包装。表7－3－1和表7－3－2列出包装用纸板和纸的主要类型和应用。

波纹纸板(Corrugated board)主要用于外包装，运输时对产品起保护作用。波纹纸板按其凹槽的高度和密度见表7－3－3所示，可根据产品的包装要求选用。

表 7-3-1　包装用纸板主要类型

类　型	原料组成	性　质	应　用
粗白纸板	100％低级废纸回收纸浆，如旧报纸	价廉，印刷难，浅灰/肉色，折叠性差	硬纸箱
有衬层粗纸板	一层为新纸浆，另一层为粗白纸板	质量较差，可折叠	低质量纸箱
双层纸板	两层新纸浆制成的纸板	印刷性好，可折叠性好，表面平滑	高质量纸箱、展示用纸箱
白衬粗纸板	一层为白色100％化学纸浆，另一层为粗白纸板	印刷性好，可折叠性好，表面平滑	高质量纸箱、展示用纸箱
涂布白纸纸板	使用双层纸板或白衬粗纸板表面涂覆白土	有优良的印刷性能，可折叠，光泽好	高档化妆品小纸盒和外包装
坚固的漂白硫酸盐或亚硫酸盐纸板	100％硫酸盐和亚硫酸盐纸张	强度好，印刷性好，白色，无气味可与食物接触	冷冻食品、冰淇淋等包装

表 7-3-2　包装用纸的主要类型

类　型	原料组成	定量/$g \cdot m^{-2}$	性　质	用　途
牛皮纸	硫酸盐纸浆	65～300	高强度纸	瓦楞纸内衬、各层纸袋
亚硫酸纸	硬木和软木混合物，如机械和化学纸浆，一般为漂白纸浆	34～300	明亮，印刷性好	包装纸、制复合纸、标签、说明书
防水纸	充分打碎的纸浆	65～150	透明，耐油	油脂类包装
玻璃纸	防水纸经过压延制得	39～150	耐油和油脂，阻隔气味	肥皂包装
植物羊皮纸	碎布或α-纤维素用浓硫酸处理，生成胶化纤维素，无浆，无填料	59～370	无毒，有高湿强度，耐油脂和油	主要用于食品包装
薄纸	新鲜纸浆	20～50	低强度，重量轻	小件物品内包装

表 7-3-3　波纹纸板类型和凹槽高度及密度

凹槽类型	凹槽密度/凹槽数$\cdot m^{-1}$	凹槽高度/mm
A型(粗型)	104～125	4.5～4.7
B型(中等型)	120～145	3.5～3.7
C型(细型)	150～185	2.1～2.9
D型(很细型)	275～310	1.2～1.7

参考文献

〔1〕 Wilkinson, J.B. eds, Package, in Harry's Cosmeticology, 7th, Chemical Publishing Company, Inc., New York, 1982, pp.849～863

〔2〕 MacCheney, J.C., Packaging of Cosmetic and Toiletries, London, Butter worth, 1974

〔3〕 Knowlton, J. et al, Packaging, in Handbook of Cosmetic Science and Technology, lst Edition, Elsevier Advanced Technology, Oxford, 1993, pp. 286～314

〔4〕 Brady, G.S. et al, Materials Handbook, 13th Edition, McGraw-Hill, Inc., New York, 1991

第四章　化妆品生产用水和污水处理

在化妆品的配方和生产使用的原料中，水是使用最广泛的、最廉价的、丰富的原料。化妆品生产用水的质量直接影响到化妆品生产过程和最终产品的质量。

第一节　化妆品生产用水的要求

水是一种比大多数化妆品原料反应活性大的物质，水可腐蚀金属设备(如铁生锈)，使动物和植物腐烂。水参与四种类型的化学反应：氧化、还原、缩合和水解反应。这四种类型化学反应是代表了水参与的各种生物化学过程，因此，水是所有生命机体所必须的物质，没有水，就没有生命。然而，在各种生命机体中水的分配是有很大的差别，例如，海蜇含水(以质量分数计，下同)97%，成人身体含水70%，细胞孢子含水只有50%(这是生命延续的下限)。

化妆品生产中，水是用作溶剂(或称介质)，水是无害的化妆品原料，而不是一种必须的生物化学制剂。在一些产品中，如香波、浴液、含酒精产品、肥皂和乳液等，都含有大量的水，这是因为水具有很好的溶解性能，价格低廉，容易取得，水在这些化妆品起着重大的作用。然而，正因为水是化妆品中最普通的组分，往往对水的质量要求会被忽视，而使产品不合格。

一、水源的各种杂质组分

大多数化妆品厂的水源都是城市给水系统的自来水。城市给水处理以水中悬浮物为主要对象，以满足生活饮用水标准为目的。而工业给水处理则根据工业生产工艺、产品质量、设备材料对水质的要求来决定处理工艺的。对生活饮用水的水质的基本要求如下：

① 流行病学上安全。水中不含病原细菌、病毒、寄生虫卵等，没有传播传染病的危险。

② 病理学上可靠。水中不含有生物毒性的物质，或者有毒物质的浓度在近期或长期饮用不会产生损害或不良影响。

③ 生理学上有益无害。水质成分或化学组成适合人体生理需要，有必要的营养成分而不会引起损害或不良影响。

④ 感官上良好。水的外观和物理特性不会使人有不愉快的感觉，没有臭味。

⑤ 使用上方便。水质在日常使用的功能上不产生有害的作用，例如，硬度高不利于洗涤，含铁会在用具上生锈斑等。

目前，我国颁布的《生活饮用水卫生标准》(UDC613.3　GB5749—85)中规定水质标准如表7－4－1所列。

由于自来水由水处理厂输送到用户，需经过一系列的管道、阀门或加压站，水又是活性较强的溶剂，用户的进水不可避免地会受到污染，特别是年久失修的供水系统，这些污

表 7-4-1　　　　生活饮用水水质标准

序号	项目	标准
	感官性状和一般化学指标	
1	色	色度不超过15度，并不得呈其他异色
2	混浊度	不超过3度，特殊情况不超过5度
3	嗅和味	不得有异臭、异味
4	肉眼可见物	不得含有
5	pH	6.5～8.5
6	总硬度(以碳酸钙计)	450mg/L
7	铁	0.3mg/L
8	锰	0.1mg/L
9	铜	1.0mg/L
10	锌	1.0mg/L
11	挥发酚类(以苯酚计)	0.002mg/L
12	阴离子合成洗涤剂	0.3mg/L
13	硫酸盐	250mg/L
14	氯化物	250mg/L
15	溶解性总固体	1000mg/L
	毒理学指标	
16	氟化物	1.0mg/L
17	氰化物	0.05mg/L
18	砷	0.05mg/L
19	硒	0.01mg/L
20	汞	0.001mg/L
21	镉	0.01mg/L
22	铬(六价)	0.05mg/L
23	铅	0.05mg/L
24	银	0.05mg/L
25	硝酸盐(以氮计)	20mg/L
26	氯仿*	60μg/L
27	四氯化碳*	3μg/L
28	苯并(α)芘*	0.01μg/L
29	滴滴涕*	1μg/L
30	六六六*	5μg/L
	细菌学指标	
31	细菌总数	100个/ml
32	总大肠杆菌	3个/ml
33	游离余氯	在接触3min后，应不低于0.3mg/L。集中式给水，除出厂应符合上述要求外，管网末梢水不应低于0.05mg/L
	放射性指标	
34	总α放射性	0.1Bq/L
35	总β放射性	1Bq/L

* 试行标准

染物的存在应特别加以注意。到达工厂的进水水源的沾污程度与水源、工厂处理过程特性和净化程度、输送系统的状况有关。国家和城市都有专门的监测部门监管自来水的质量。

一般农村水源不同程度含有下列无机离子：钙、镁、钠、钾、碳酸氢盐、硫酸盐、氯化物和硅酸盐，此外，水中还可能含有可检出量的有机物：腐植酸、灰黄霉酸(由腐败天然植物产生的碳水化合物)、氨基酸、碳水化合物和蛋白质(由腐败树叶产生)、高相对分子质量的烷基和烯基化合物(由藻类产生)，还可能有痕量有机硫化合物(来自污水流)。

城市地区，水的沾污物更多，无机物中还发现氨、磷酸盐、砷酸盐、硼酸盐、铬、锌、铍、镉、铜、钴、镍、铁和锰。有机沾污物还有汽油、氯化溶剂、痕量表面活性剂，如十二烷基苯磺酸钠。然而，无论何处的水源，几乎都含细菌、病毒、热原、霉菌和酵母等。

现今，即使污染较少的农村水源也不适用于城市生活用水，都必须经过水厂的处理才能供应给用户。自来水厂纯化水只是生产日常生活的饮用水，外观清晰、没有气味，不含有危害人体健康的物质，可供饮用。达到这个标准的水，不含有悬浮固体、腐植酸和活的微生物等，但仍然含有较多可溶性的盐类和一些饮用时无气味的气体。显然，生活饮

用水(表7－4－1)直接用作生产用水是不能满足各种工艺用水的要求的，都需要在这基础上进一步纯化。

二、化妆品生产中使用纯水的要求

各种工业用水的水质应该满足生产用途的需要，保证产品的质量，同时不会产生副作用，造成生产故障，损害技术设备，所以，不同的工业对水质提出多方面的要求，规定出一定的水质指标。每种工业用水并不一定提出全面的水质标准，而只是对必须达到的若干项作出规定。这些规定往往不是由国家部门正式颁发的规范，而只是一些参考性质的技术数据，结合具体情况在使用时予以规定。由于同一行业中，不同产品对水的质量要求不同，生产过程的每一阶段对水的质量要求也有一定的差异。工业用水一般可分为原料用水和工艺用水。

原料用水是指水作为工业产品原料或原料的一部分，其质量直接影响到产品的质量。这类用水主要是饮料、食品制造工业、医药、药剂、化妆品等制造工业的原料。化妆品工业使用的纯水主要是原料用水。

工艺用水是指工艺过程中使用的水，用于调制原料或是浸泡制品，清洗容器设备和包装容器。水本身并不一定进入最终产物，但其所含的成分可能进入产品之中，影响产品质量。这类用水的产品大多属轻工业和化学工业制品。表7－4－2列出一些工艺用水水质要求供参考。化妆品工艺用水的要求在文献中还未见有较系统的参考数据。从表7－4－2所列的参考数据中可看出，生活饮用水的水质标准达不到一般工艺用水的要求，而原料用水水质要求比工艺用水的要求更高。

表 7-4-2　　一些轻工业和化学工业产品工艺用水水质要求

用水工业	浑浊度/度	色度/度	总硬度/度	总碱度/mg/L	pH值	总含盐量/mg·L⁻¹	铁含量/mg·L⁻¹	锰含量/mg·L⁻¹	硅酸(SiO_2)含量/mg·L⁻¹	氯化物(Cl)含量/mg·L⁻¹	$KMnO_4$耗氧量/mg·L⁻¹
制糖	5	10	5	100	6～7	--	0.1			20	10
造纸(高级纸)	5	5	3	50	7	100	0.05～0.1	0.05	20	75	10
造纸(一般纸)	25	15	5	100	7	200	0.2	0.1	50	75	20
粗纸	50	30	10	200	6.5～7.5	500	0.3	0.1	100	200	—
纺织	5	20	2	200	—	400	0.25	0.25	—	100	—
染色	5	5～20	1	100	6.5～7.5	150	0.1	0.1	10～20	4～8	10
洗毛		70	2	-	6.5～7.5	150	0.1	1.0	—	—	—
鞣革	20	10～100	3～7.5	200	6～8	—	0.1～0.2	0.1～0.2	—	10	—
人造纤维	0	15	2	--	7～7.5	—	0.2	--	--		6
粘液丝	5	5	0.5	50	6.5～7.5	100	0.05	0.03	25	5	5
透明胶片	2	2	3	·	6～8	100	0.07	—	25	10	--
合成橡胶	2	—	1	—	6.5～7.5	100	0.05	—	—	20	--
聚氯乙烯	3	—	2	—	7	150	0.3	—	—	10	—
合成染料	0.5	0	3		7～7.5	150	0.05	—	—	25	—
洗涤剂	6	20	5	-	6.5～8.5	150	0.3		—	50	—
生活饮用水	≤3	≤15	≤450	—	6.5～8.5	1000(溶解性总固体)	0.3	0.1	—	250	-

早期化妆品工业用水是没有进一步纯化的生活饮用水。然而，为了满足今天对化妆品高稳定性的要求，对化妆品生产用水有两方面的要求，包括无机离子的浓度和微生物的污染。

1. 无机离子浓度

经过初步纯化的水源仍然含有钠、钙、镁和钾盐，还有重金属汞、镉、锌和铬，以及流经供水管夹带的铁和其它物质。到达用户的自来水水质比水厂出口要差。这些杂质对化妆品生产有很多不良的影响。

在制造古龙水、须后水和化妆水等含水量较高的产品时，痕量的钙、镁、铁和铝能慢慢地形成一些不溶性的残留物，更严重的是一些溶解度较小的香精化合物会共沉淀出来。此外，一些酚类的化合物，如抗氧化剂、紫外线吸收剂和防腐剂等可能会与痕量金属离子反应形成有色化合物，甚至使之失效。又如，去头屑剂吡啶硫酮锌(ZPT)遇铁会变色，一些具有生物活性的物质遇到痕量重金属可能会失活。

在乳化工艺中，大量的无机离子，如镁、锌的存在会干扰某些表面活性剂体系的静电荷平衡，引起原先稳定的产品发生分离。有时，在水相中这些离子浓度的变化会引起产物粘度的变化，例如，在香波和其它含表面活性剂的产品中，尽管表面活性剂也含有质量分数为1%～2%无机盐，但水含盐量变化也会影响到粘度的变化。从确保产品工艺和产品最终质量的稳定性，化妆品生产用水需要进一步纯化，除去盐分(即去离子)，即使有些原料也含有盐分，也需要使用纯水，确保生产工艺的稳定性。一般纯水(即去离子水或深度除盐水)除了去掉强电解质外，还要除去大部分硅酸二氧化碳等弱电解质，使含盐量降到1.0mg/L以下，电导率降低到1～6μs/cm(20°C，或电阻率0.1～1$\mu\Omega\cdot$cm)。大多数化妆品对去离子的要求达到一般纯水的水平。

2. 微生物的污染

化妆品生产用水的另一要求是不含或尽量少含微生物。化妆品卫生标准规定：一般化妆品细菌总数不得大于1000个/ml或1000个/g；眼部、口唇、口腔粘膜用化妆品以及婴儿和儿童用化妆品细菌总数不得大于500个/ml或500个/g。微生物在化妆品中会繁殖，结果使产品腐败，产生不愉快气味，产品发生分离，对消费者也会造成伤害。任何含水的化妆品都可能滋长细菌，而且，最常见的细菌来源可能是水本身，因此，现代化妆品工厂必须使用没有微生物沾污的生产用水(主要是原料用水)，而且，从经济成本方面考虑也容易作到。

一般来说，由于微生物在静态或停滞不流动的水中繁殖最快，所以，来自水厂的水沾染程度变化很大，从水厂到使用者，水的污染程度不仅决定于水厂出口的质量，而且，与管线状况和使用频度有关。

生活饮用水细菌学指标是不大于100个/ml，总大肠杆菌3个/ml，因此，必须进行除菌或灭菌才可作为化妆品生产用水。

化妆品厂除原料用水和工艺用水外，还有锅炉用水和冷却用水。锅炉用水首先对水硬度有严格的要求，其次是溶解氧，否则，会造成设备腐蚀，油脂则会产生泡沫和促进沉垢。一般锅炉用水应用软化水只是降低硬度，其总含盐量不变或降低不多，即水中非硬度盐类的各种强电解质都去除到一定程度，其含盐量1～5mg/L，电导率10～60μs/cm(20°C，或电

阻率1～10μΩ·cm)。

冷却用水是用作冷却介质的水。对冷却水水质的基本要求是：温度尽可能的低，而不随气候剧烈变化，不产生水垢、泥垢等堵塞管路现象，对金属无腐蚀性，不繁殖微生物和生物。一般要求浑浊度较低，碳酸盐硬度50～100mg/L较为合适，它主要考虑的是水垢，腐蚀和微生物生长等问题。

第二节 水质预处理

水质预处理的作用是把相当于生活饮用水质的进水，处理到后续处理装置允许的进水水质指标，其处理对象主要是机械杂质、胶体、微生物、有机物和活性氯等。水质预处理的好坏直接影响进一步纯化工艺，如电渗析，反渗透和离子交换等主要工艺技术经济效果和长期运行的安全。

(一) 水处理装置的进水水质指标

1. 离子交换和膜分离装置允许的进水水质指标

不论地面水源或工业用水、自来水，还是接近饮用水水质指标的地下水，一般均不能满足离子交换、电渗析和反渗透装置进水的要求，应进行预处理。各类装置所允许进水水质指标见表7－4－3。

表 7-4-3　离子交换和膜分离允许进水水质指标

项　目	离子交换	电　渗　析	反　渗　透	
			卷式膜(醋酸纤维素系)	中空纤维膜(聚酰胺系)
浊度/度	逆流再生<2 顺流再生<5	1～3 一般<2	<0.5	<0.3
色度/度	<5	—	清	清
污染指数FI值	—	—	3～5	<3
pH值	—	—	4～7	4～11
水温/℃	<40	5～40	15～35	15～35(降压后最大为40)
化学耗氧量/mg·L^{-1}(以O_2计)	<2～3	<3	<1.5	<1.5
游离氯含量/mg·L^{-1}	宜<0.1	<0.1	0.2～1.0	0
铁含量/mg·L^{-1}(总铁计)	<0.3	<0.3	<0.05	<0.05
锰含量/mg·L^{-1}	<0.1	—	—	—
铝含量/mg·L^{-1}	—	—	<0.05	<0.05
表面活性剂含量/mg·L^{-1}	—	<0.5	检不出	检不出
洗涤剂、油分、H_2S等	—	—	检不出	检不出
硫酸钙溶度积	—	—	浓水<19×10^{-5}	浓水<19×10^{-5}
沉淀离子(SiO_2，Ba等)	—	—	浓水不发生沉淀	浓水不发生沉淀

污染指数FI值代表在一定压力下和规定时间内，微孔滤膜通过一定水量的阻塞率。

2. 对离子交换树脂有影响的水中有害成分

(1) 悬浮物

水处理过程未除净的泥砂、粘土、氢氧化铁(或铝)的絮凝体、藻类和微生物等，使水呈黄或褐色，或绿色并附着在离子交换树脂的表面，降低交换容量，堵塞树脂层孔隙，引起压力损失增加；而当反冲不良时，污物可深入内部，使交换剂结块造成偏流，恶化出水水质。

(2) 有机物

油脂、含氮化合物、有机胺腐植酸、灰黄霉酸、有机铁和微生物等，它们污染树脂，使其交换量下降，水质恶化，堵塞树脂孔隙，造成树脂结块。

(3) 活性氯

使阳离子交换树脂氧化分解，长链断裂，引起树脂不可逆膨胀，结构破裂。

(4) 铁、锰离子

这些离子与空气接触，氧化并生成絮状氢氧化物，增加悬浮物数量，堵塞树脂孔和空隙，压降增大。

3. 对电渗析有影响的水中有害成分

(1) 悬浮物

水中夹带砂粒和悬浮物对水流通道和空隙产生堵塞现象，水流阻力不均匀，会使浓水室和淡水室水压不相等，严重时会使膜面破裂，膜的机械性能受损。悬浮物粘附在膜面上，成为离子迁移障碍，促使电阻增加，水质恶化。水中细菌附在膜表面，也影响水质。

(2) 有机物

带极性的有机物被膜吸附后，会改变膜的极性，并使膜的选择透过性降低，膜电阻增加。

(3) 高价金属离子和游离氯

高价金属离子(如钛、锰)会使离子交换膜中毒；游离氯使阳膜产生氧化，进水硬度高时会导致极化和沉淀结垢。

故进入电渗析器的水的处理主要对象是天然水中的悬浮物质和胶体物质，其中包括无机物质、有机物质和细菌等。

4. 对反渗透有影响的水中有害成分和影响因素

反渗透装置进水的预处理必须包括除微粒、胶体物质以确保污染指数FI值小于3～5，并脱氯，除去结垢物质，控制pH值和水温。

(1) 悬浮物和胶体有机物

这些物质很容易堵塞反渗透膜，使透水率下降，脱盐率降低。

(2) 游离氯

游离氯是氧化剂，会使聚酰胺膜性能恶化，可用活性炭吸附或加注还原剂使氯还原到要求的指标值以下。

(3) pH值控制

控制pH值的目的主要是防止碳酸钙($CaCO_3$)析出而形成水垢，堵塞孔隙。一般添加硫酸或盐酸使进水pH值保持在一定范围内。

(4) 水温

膜的透水量随水温的提高而增加，一般，宜把温度控制在15～35°C。

(5) 铁、锰和铝等金属氧化物

铁、锰和铝等金属氧化物在膜表面形成氢氧化物胶体，产生沉积现象。

(6) 硫酸根、二氧化硅

硫酸根、二氧化硅含量大时，易产生沉淀($CaSO_4$和SiO_2)，堵塞渗透膜。

(7) 微生物

微生物繁殖会污染膜并恶化水质。

(二) 机械杂质的去除

机械杂质的去除方法包括电凝聚、砂过滤和微孔过滤，其中砂过滤和微孔过滤较适合于化妆品用水的预处理。

1. 砂过滤

砂过滤是使水通过砂粒构成的滤层进行过滤，使机械杂质被阻隔在下砂层上，当积聚到一定程度时，进行反冲除去，这可反复使用。砂过滤能将大于10μm的悬浮物去除。可采用均匀滤料，粒径为0.5～0.53mm的石英砂作滤料，厚度600～700mm。承托层如表7－4－4所示。

表 7-4-4　砂过滤细滤料承托层的组成

层次(由上而下)	粒径/mm	厚度/mm
1	2～4	100
2	4～6	100
3	6～15	100
4	15～25	100

多层滤料有更大的截污量和适应能力，过滤承托层上装有五层滤料，总高度为1200mm，从上至下为：

硬度胶粒	d≈5mm
无烟煤	d≈2～3mm
石英砂	d＝0.5～1mm
石榴石	d＝0.3～0.5mm
石榴石	d＝2～3mm
砾石	d＝10mm

最下部以砾石为承托层，五层滤料有良好的级配及密度差，能滤除大于10μm的悬浮物。经过砂过滤后，浊度可降到1～2度。

2. 微孔过滤

经过砂过滤后，能够除去很小的胶体颗粒，使水浊度达到1度左右，但每毫升中仍有几十万个粒径约为1～5μm的颗粒，微孔或粉末滤料和孔径很小的滤膜可以去除这种微细颗粒。表7－4－5列出部分微孔过滤材料的适用范围。

微孔过滤器包括滤布过滤器(图7－4－1)、烧结式滤芯过滤器(图7－4－2)和蜂房式过滤器(图7－4－3)。

表 7-4-5　　微孔过滤材料的适用范围

材　料	去除微粒最小粒径/μm	材　料	去除微粒最小粒径/μm
天然及合成纤维布	100～10	玻璃纤维纸	8～0.03
一般网过滤	10000～10	烧结陶瓷(或烧结塑料)	100～1
金属丝微细编织网	100～5	覆盖过滤	10～0.3
尼龙编织网滤芯	75～1	微孔滤膜	5～0.2
纤维纸	30～3	凝聚过滤	100～2
泡沫塑料	10～1		

滤布过滤器可除去大于80μm的杂质，一般用于进水口的第一步预处理，可除去较粗的机械杂质，减轻后续处理设备的负担。

烧结式滤芯过滤器的微孔孔经一般小于2.5μm，孔隙率为47％～52％，滤芯厚度6～10mm，一般适用于工作压力0.3MPa以下，处理水量可根据滤芯数量调节。

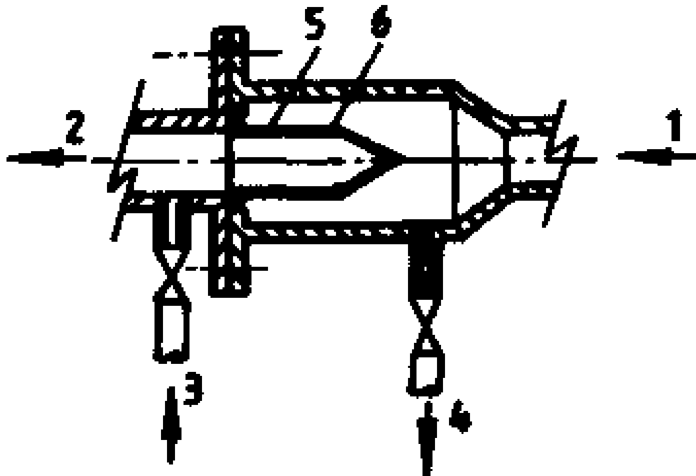
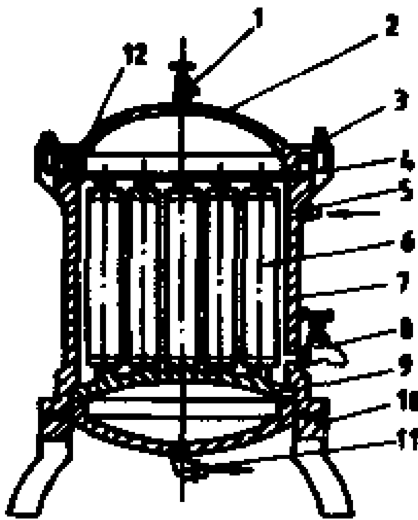


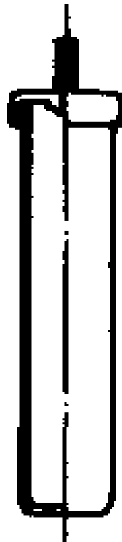
图 7-4-1　滤布过滤器

1—进水口　2—出水口　3—反冲洗进水口　4—反冲洗排水口　5—多孔管　6—包在多孔管外面的滤布

蜂房式滤芯是一种效率高、阻力小的深层过滤元件。适用于对含悬浮杂质较低(例如，浊度小于2～5度)的水进一步净化。其微孔孔径分为1，5，10，20，30，50，75，100μm8个等级，外形尺寸一般为$R65\times250$mm。工作压力为0.1～0.25MPa，单个滤芯透水量1.5～6m^3/h。颗粒的截留率较高。蜂房式过滤器具有体积小，过滤面积大、阻力小，滤渣负荷能力高和使用寿命长等优点。在一般条件下，可以经反冲洗后重复使用，所以，在预处理中得到较广泛的应用。



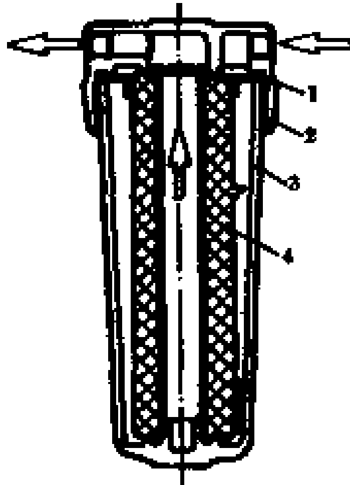
(a)微孔过滤器



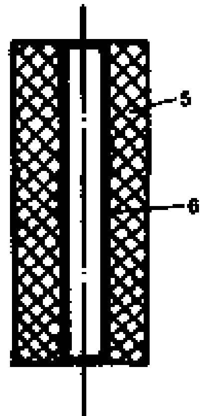
(b)烧结陶瓷滤芯

图 7-4-2　微孔过滤器和烧结陶瓷滤芯

1—放气阀门　2—上盖　3—紧固螺栓　4—上篦子　5—入水口　6—滤棒　7—过滤器本体　8—排污嘴　9—下篦子　10—下盖　11—出水口　12—封闭胶圈



(a)单个蜂房滤芯过滤器



(b)蜂房式滤芯构造

图 7-4-3　蜂房式滤芯过滤器和滤芯

1—O型密封圈　2—盖　3—筒体　4—滤芯　5—滤层　6—骨架

(三) 水中有机物的去除

水中有机物的性质不同，去除的手段也各异。悬浮状和胶体状的有机物在过滤时可除去60%～80%腐植酸类物质。对所剩的20%～40%有机物(尤其是其中1～2mm的颗粒)需采用吸附剂，如活性炭、氯型有机物清除器、吸附树脂等方法予以除去，活性炭吸附应用较普遍。最后残留的极少量胶体有机物和部分可溶性有机物可在除盐系统中采用超滤、反渗透或复床中用大孔树脂予以除去。

活性炭吸附法除有机物的方法应用范围广，处理效果好，占地面积小，工作可靠，管理方便，吸附剂可以再生。可单独做成重力或压力式吸附柱，也可与石英砂组成吸附滤池。

活性炭吸附法是利用多孔性固体物质，使水中一种或多种有害物质被吸附在固体表面而去除的方法，如除去水中有机物、胶体粒子、微生物、余氯、嗅味等。常用粒状活性炭，粒径为20～40目，比表面500～1000m^2/g。活性炭除余氯的效率更大，可达100%，此外，活性炭还可除去部分胶体硅和铁。活性炭吸附法在纯水制备预处理中应用很广泛。

(四) 水中铁、锰的去除

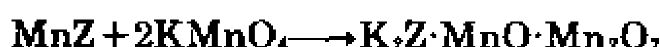
进入脱盐系统中的水中有少量铁或经管网输送的铁锈产生的铁，应在预处理中进一步除去。砂过滤、微孔过滤和活性炭吸附都可除去部分铁和锰。二价的铁和锰化合物溶解度较大，如将其氧化成3价铁和4价锰，成为溶解度较小的氢氧化物或氧化物沉淀，可进行分离。常用的氧化方法有曝气法、氯氧化法和锰砂接触过滤法。以自来水为进水的除铁和锰的方法选用锰砂接触过滤法较为方便。

锰矿是绿砂或人造沸石用硫酸锰、氯化锰与高锰酸钾溶液交替反复处理后所得到的锰沸石等，其分子式大致为$K_2Z\cdot MnO\cdot Mn_2O_7$，其中$K_2Z$为沸石基体。水中铁与锰沸石可发生如下反应：



$$K_2Z\cdot MnO\cdot Mn_2O_7+4Fe(HCO_3)_2\longrightarrow K_2Z+3MnO_2+2Fe_2O_3+8CO_2+4H_2O$$

而用高锰酸钾进行再生的反应是：



$$MnZ+2KMnO_4\longrightarrow K_2Z\cdot MnO\cdot Mn_2O_7$$

锰也被氧化成不溶于水$MnO_2\cdot MnO$或MnO_2而被除去。进水的铁含量10×10^{-6}以下时，一般说来，用锰沸石除铁是有效的。实际上含铁量为$2\sim3\times10^{-6}$时得到的效果最好。一般用这种方法处理的水，含铁量在$0.2\sim0.3\times10^{-6}$左右。采用这种方法时必须注意的是进水的pH值不能太低，而且不能含有H_2S。

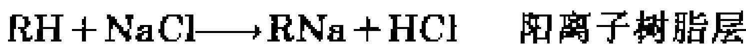
第三节　离子交换水质除盐

为了进一步除盐纯化进水，有效的方法有离子交换、电渗析、反渗透和蒸馏法。现今，食品工业、制药工业和化妆品工业最常用的方法是离子交换和反渗透法。

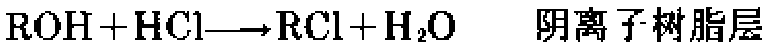
离子交换技术可应用于水质软化、水质除盐、高纯水制取等方面。在离子交换水质除盐时，水中各种无机盐电离生成的阳、阴离子，经过H－型阳离子交换剂层时，水中的阳离子被氢离子所取代，经过OH－型阴离子交换剂层时，水中的阴离子被羟基离子所取代，进入水中的氢离子与羟基离子组成水分子；或者在经过混合离子交换剂层时，阳、阴离子几乎同时被氢离子和羟离子所取代生成水分子。从而，取得去除水中无机盐的效果。以氯化

钠(NaCl)为例，水质除盐的基本反应可以用下列方程式表达。

交换：



$$RH+NaCl \longrightarrow RNa+HCl$$ 阳离子树脂层



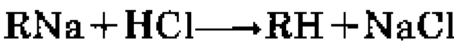
$$ROH+HCl \longrightarrow RCl+H_2O$$ 阴离子树脂层



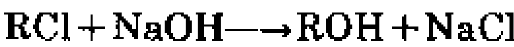
或 $$RH+ROH+NaCl \longrightarrow RNa+RCl+H_2O$$ 混合树脂层

式中，RH代表H－型阳离子交换树脂，ROH代表OH－型阴离子交换树脂。

再生：



$$RNa+HCl \longrightarrow RH+NaCl$$



$$RCl+NaOH \longrightarrow ROH+NaCl$$

通过离子交换可较彻底地除去水中的无机盐。混合床离子交换可制取纯度较高的高纯水，目前，它是在水质除盐与高纯水制取中常用的水处理工艺，现已有成套离子交换水处理系统出售。

离子交离树脂的交换量是有限的，因而，对进水的水质有一定的要求(表7－4－3)。一级复床除盐系统(即阳、阴两种离子交换柱串联)适用于进水总盐量不超过500mg/L。超过这个进水水质范围的可采用药剂软化、电渗析、反渗透等水处理技术，作为预除盐的手段与离子交换组成联合工艺，以扩大应用范围。

第四节 膜分离纯水制备

给水处理中最常用的膜分离方法有电渗析、反渗透、超过滤和微孔膜过滤等。电渗析是利用离子交换膜对阴、阳离子的选择透过性，以直流电场为推动力的膜分离方法。而反渗透、超过滤和微孔膜过滤则是以压力为推动力的膜分离方法。常用的膜分离方法，其分离粒子的大小范围见图7－4－4。

孔径	相对分子质量	分离对象	膜分离方法
100 μm		花粉	微孔膜过滤
10 μm		淀粉	
		血液细胞	
		典型细菌	
1 μm			
		最小细菌	
100 nm		DNA病毒	超过滤
10 nm	100 000	白蛋白	
	10 000		
	1000	维生素B_{12}	
1 nm		蔗糖	反渗透
		水	
0.1 nm		Na^+Cl^-	

图 7－4－4 几种膜分离方法分离粒子的大小范围

膜分离方法具有无相态变化、分离时节省能源、可连续地操作等优点。可根据分离对象选择分离性能最合适的膜和组件，为充分发挥膜分离技术的效益，在运转操作中，应使膜在规定范围内工作。

反渗透和电渗析在给水处理中主要应用在初级除盐和海水淡化中。水中大部分含盐量先通过电渗析或反渗透法除去，然后，再进行离子交换，使整个水处理系统有良好的适应性，操作稳定，而且较为经济合理。微孔膜过滤可除去悬浮物(胶体、细菌)各种微粒。超过滤主要用来除去水中的大分子和胶体。

一、电　渗　析

电渗析(Electro dialysis,简称ED)脱盐是在图7－4－5装置中进行的。当含盐水通过电渗透器时，在通入直流电的情况下，水中阳离子和阴离子各自会作定向迁移，阳离子向负极迁移，阴离子向正极迁移。由于离子交换膜具的选择透过性，如图7－4－5中淡水室的阴离子向正极迁移，透过阴离子交换膜(简称阴膜)进入浓水室，浓水室内的阴离子，虽可向正极迁移，但由于不能透过阳离子交换膜(简称阳膜)而留在浓水室内。同样，在淡水室中的阳离子向负极迁移，并通过阳膜进入浓水室，浓水室中阳离子不能透过阴膜而留在浓水室。在含盐水分别并流通过电透析器的淡水和浓水室时，浓水室内因阳、阴离子不断进入而浓度增高；淡水室因阳、阴离子不断移出使浓度降低而获得淡水。这样，通过隔板边缘特设孔道分别汇集起来形成浓、淡水系统，至此达到脱盐的目的。

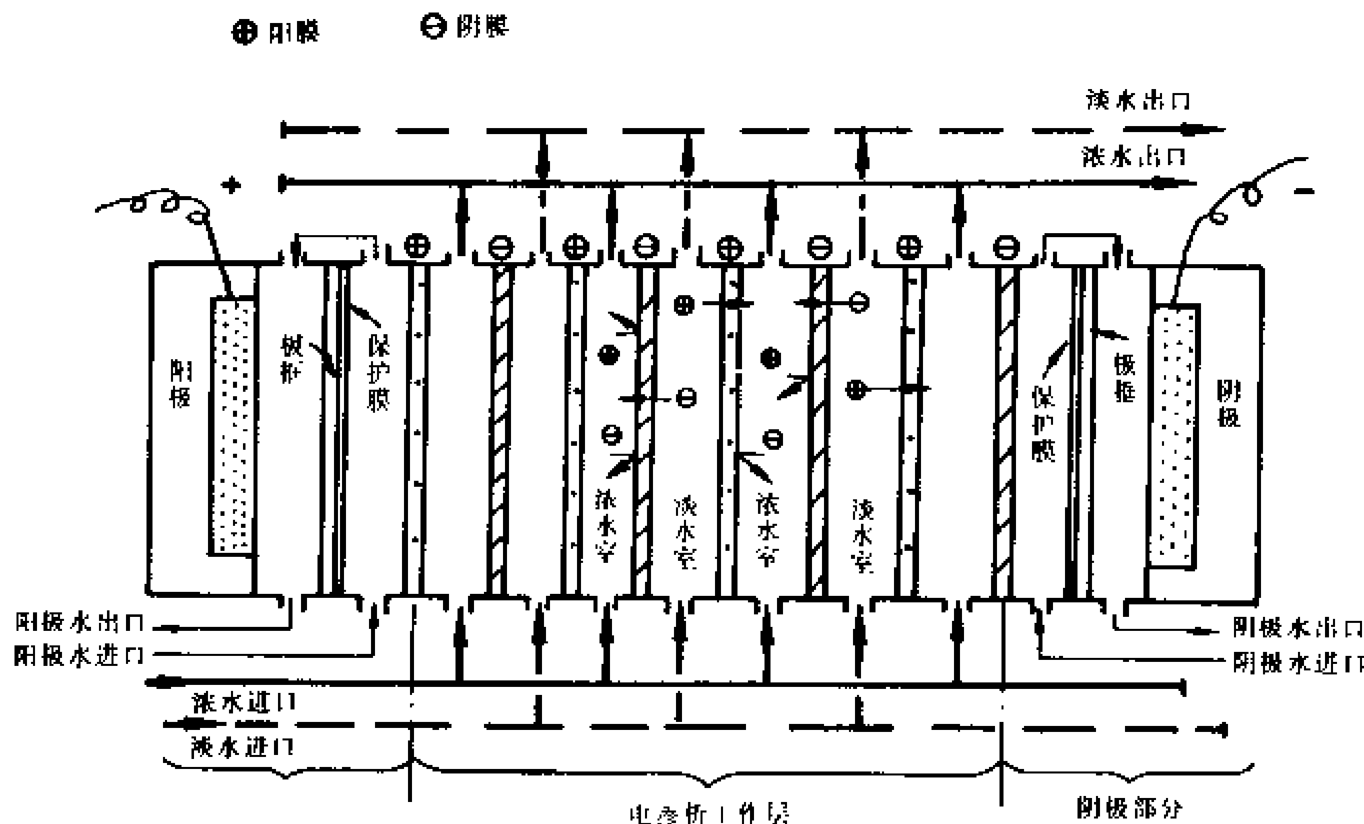


图 7－4－5　电渗析器除盐过程示意图

除反离子迁移外，电渗析过程同时还会发生同名离子迁移、电解质浓差扩散和水渗透过程。

电渗析水处理适用范围较广，主要用于初级除盐，当进水含盐量在500～4000mg/L时，采用电渗析技术是可行的，经济是合理的。当进水含盐量小于500mg/L时，应结合具体条件，通过技术经济比较确定是否采用电渗析法。在进水含盐量波动较大时，可采用电渗析法。电渗析器出口水的含盐量不宜低于10～50mg/L，含盐量太低，电阻增大，电渗析器工作效率会降低。

电渗析/混合床的出水成本约为复式床/混合床出水成本的50％～60％。每吨水耗电0.2～0.7W。根据国外一些电渗析运行资料，四级电渗析脱盐率约为90％，水回收率80％～85％；六级电渗析脱盐率约为95％，水回收率70％～75％。

二、反渗透、超过滤和微孔膜过滤

反渗透、超过滤和微孔膜过滤都是以压力为推动力的膜分离方法，其作用机理是相近

的。这三种方法的比较见表7－4－6。

表 7-4-6　　　　反渗透、超过滤和微孔膜过滤分离过程比较

项　　目	反渗透 (RO)	超过滤 (UF)	微孔膜过滤 (MF)
作用原理示意	进水→ 膜 浓水→ 淡水→	进水→ 膜 浓水→ 淡水→	进水→ 膜 淡水→
膜的孔径/μm	<0.001(1nm)	0.001～0.1	0.1～10
膜的类型	非对称膜 复合膜 动力膜	非对称膜	多孔膜 非对称膜
膜材料	醋酸纤维素膜、聚酰胺复合膜	醋酸纤维素膜、聚砜膜、聚酰胺膜、聚丙烯腈膜	醋酸纤维素膜、硝酸纤维素膜、混合纤维素膜、聚酰胺膜、聚碳酸酯膜
膜组件常用形式	卷式膜、中空纤维膜	卷式膜、中空纤维膜	板式、折叠筒式
去除杂质能力　无机盐	√	去除能力极小	×
去除杂质能力　有机物(相对分子质量>500)	√	√	×
去除杂质能力　细菌	√	√	√
去除杂质能力　病毒、热源	√	√	×
去除杂质能力　悬浊物(粒径>0.1μm)	√	√	√
去除杂质能力　胶体微粒(粒径<0.1μm)	√	√	×
工作压力/MPa	1～7	0.1～1	0.05～0.3
处理水流量/$t\cdot d^{-1}\cdot m^{-2}$膜	20～60	90～95	100
pH值	醋酸纤维素膜 pH4～6，复合膜3～11	2～9	4～10
水温/℃	20～30	5～40	5～40
出水电阻率变化	适用于除盐部分，出水口电阻率升高约10倍	应用于精处理部分，出水电阻率降低0.1～1MΩ·cm (25℃)	应用于精处理部分，出水电阻率降低0.1～0.6MΩ·cm (25℃)
使用性能	不易堵塞，可用水或药液清洗	不易堵塞，可用水或药液清洗	易堵塞，可用水和药液清洗，但效果较差
寿命/y(年)	3～5	1～3	<1
设备投资	大	中	小

(一) 反渗透(RO)

一种只能透过溶剂而不能透过溶质的膜一般称为理想的半透膜。当把溶剂和溶液分别置于半透膜的两侧时，纯溶剂将自然穿过半透膜而自发地向溶液一侧流动，这种现象叫做渗透。当到达平衡后，两侧的液面便产生一压头H，以抵消溶剂和溶液进一步流动的趋势，这时的压差H称为渗透压[图7－4－6(a)]。渗透压的大小取决于溶液的种类、浓度和温度。

反渗透是用足够的压力使溶液中的溶剂(一般常用水)通过反渗透膜(或称半透膜),开始从溶液一侧向溶剂一侧流动,将溶剂分离出来,因为这个过程和自然渗透过程的方向相反,故称反渗透(Reverse osmosis)。根据各种物料的不同渗透压,就可以使用大于渗透压的反渗透方法达到进行分离的目的[图7-4-6(b)]。

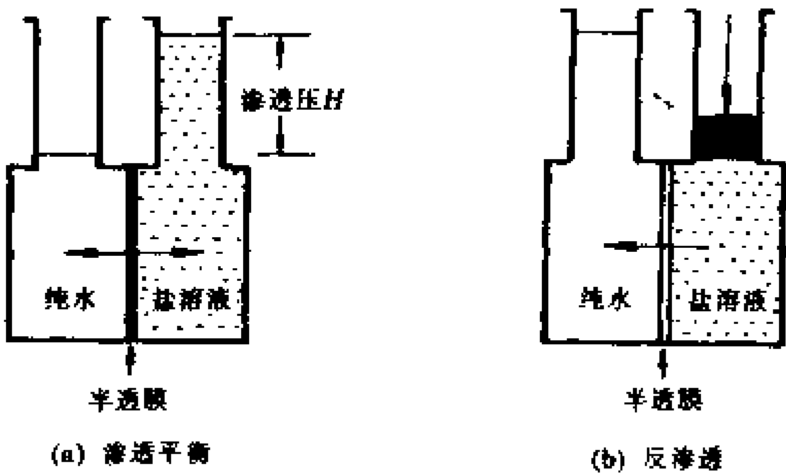


图 7-4-6 渗透和反渗透示意图

反渗透的对象主要是分离溶液中的离子,也可分离有机物、细菌、病毒和热源等。分离过程不需加热,没有相的变化,具有耗能少、设备体积小、操作简单、适应性强、应用范围广等优点。其主要缺点是设备费用较高,有时膜会因预处理水质不良而发生堵塞,洗清也较麻烦。反渗透在水处理中应用日益扩大,已成为水处理技术重要方法之一。

反渗透分离过程的主要关键是要求反渗透膜具有较高的透水速度和脱盐性能。反渗透的脱盐率较高,不同公司出品的膜,不同类型的膜脱盐率有差别。表7-4-7~7-4-9列出一些膜反渗透的除盐率供参考。

表 7-4-7　　两种类型反渗透膜除盐率比较

组分①	纤维素膜(CA)除盐率/%	聚酰胺型膜除盐率/%②
Na^+	93.8	99.0
NH_4^+	89.0	94.8
SO_4^{2-}	99.3	99.8
Cl^-	93.3	95.2
NO_3^-	71.0	97.7
COD (化学需氧量)	93.6	>94.8
TDS (总含盐量)	94.4	97.5

注: ① 总含盐量约为1000mg/L,使用压力为一般操作压力

② 美国万国油品公司(UOP)TFC型反渗透膜

表 7-4-8　　各种无机化合物脱除率 *

化合物	脱除率/%	化合物	脱除率/%
LiCl	95.5	KCl	94.4
NaF	96.5	Na_2SO_4	99.5
NaCl	95.0	$MgCl_2$	98.5
NaI	86.4	$MgSO_4$	99.8
$NaNO_3$	91.7	NaH_2PO_4	99.8
$NaHCO_3$	96.8	$CaCl_2$	98.5

续表

化 合 物	脱除率/%	化 合 物	脱除率/%
硅化合物	90.5	$NiSO_4$	99.9
硼酸	40.0	$FeCl_2$	99.6
NH_4Cl	91.7	$AeCl_3$	99.0
$CuCl_2$	98.7	CO_2	00.0
$NiCl_2$	99.2	H_2S	00.0
$CuSO_4$	99.5	HCN	00.0

* 实验条件: 压力2.756MPa(400PSI), pH5~6;
美国方国油品公司(UOP)膜元件4160S/8150S

表 7-4-9 反渗透离子脱除率实例

离子种类	进水含量/$mg\cdot L^{-1}$	出口含量/$mg\cdot L^{-1}$	脱除率/%
Ca^{2+}	61	0.2	99.6
Na^+	150	3.0	98.0
K^+	12	0.3	97.4
HCO_3^-	19	0.7	96.2
SO_4^{2-}	189	0.4	99.8
Cl^-	162	2.9	98.2
NO_3^-	97	3.5	96.4
TDS	693	11.0	98.4

注: 聚酰胺反渗透膜

按反渗透膜的结构不同反渗透装置可分为: 板框式、管式、中空纤维式和螺旋卷式。

1. 板框式反渗透装置

板框式反渗透装置的外观与压滤机相似。如图7-4-7所示。反渗透膜装贴在多孔圆型支撑板的表里两面构成脱盐板。将脱盐板与多孔板相间地多层堆叠组装起来,两者之间主要靠O型密封圈密封,由上下盖头和系紧螺栓将堆叠好的脱盐板/多孔板固定起来。操作时盐水在受压条件下由上盖入口流进,然后,迂回流入各层膜与膜之间的缝隙,再从下盖底口排出。与此同时透过水穿过膜渗入多孔撑板并由侧口管道汇集而得纯化后的淡水。工作压力2.8~6.9MPa。

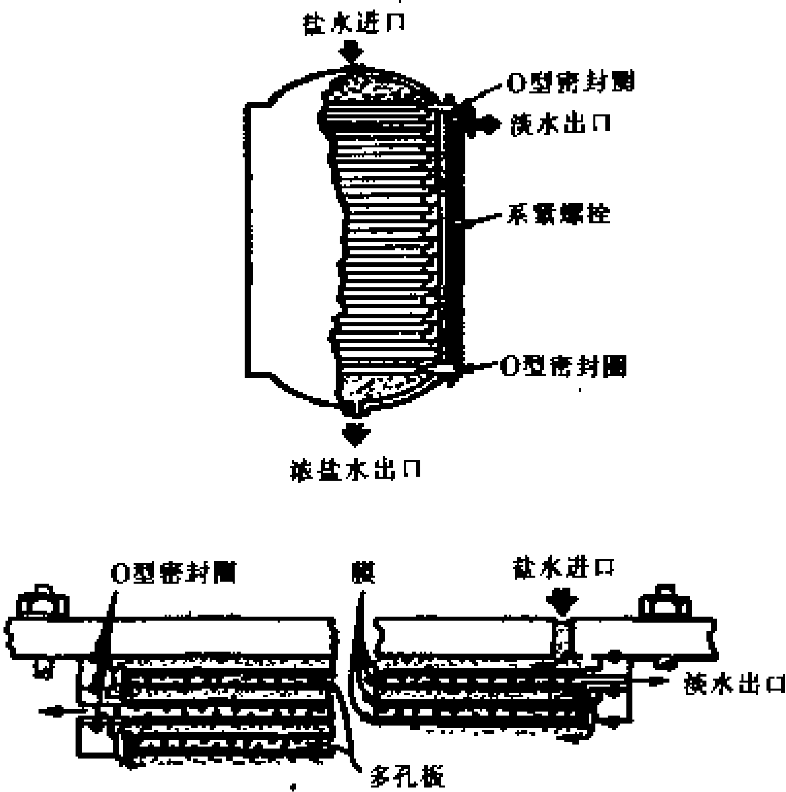


图 7-4-7 板框式反渗透装置

板框式反渗透装置的优点是装置牢固,能承受高压。其缺点是液流状态差,易形成浓差极化,设备费用大,占地面积也大。从经济成本上考虑不及其他型式的反渗透装置。

2. 管式反渗透装置

管式反渗透装置如图7－4－8(a)所示。管状膜衬在耐压微孔管套中(材料可用多孔性的玻璃纤维和打孔的不锈钢管)。加压盐水进入内有反渗透膜的列管时，淡水通过膜，渗出至外套管内，从淡水出口排出，浓盐水从最近一支管末端排出。

这种内压式管反渗透装置的优点是进水流动状态好，易安装，易清洗，易拆换，能忍受进水含有较多的悬浮物。其缺点是单位体积内的膜面积很小，占地面积大。

图7－4－8(b)中毛细管膜反渗透装置的工作原理与管式反渗透装置相同，主要是由毛细管代替膜管。

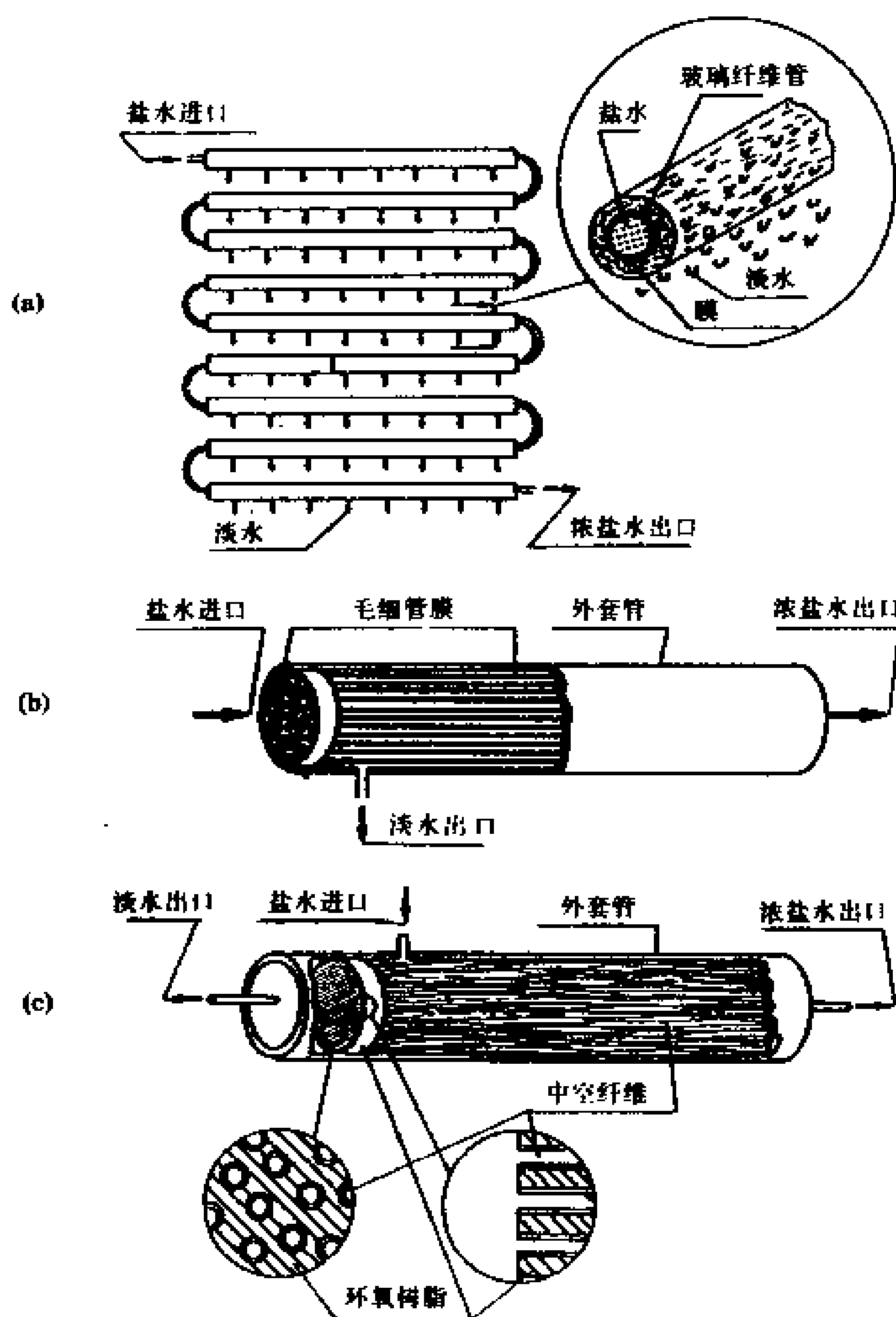


图 7－4－8　管式、毛细管膜和中空纤维反渗透装置
(a)—管式　(b)—毛细管膜　(c)—中空纤维

3. 中空纤维式反渗透装置

中空纤维式膜是一种很细的空心纤维管。管的外径一般为70～100μm，管的外径与内径之比约为2：1。将几十万根这种中空纤维弯成U型装入耐压容器，纤维开口端固定在圆板上用环氧树脂密封。中空纤维束中央配置多孔中心分配管，导入浓盐水原液并均匀分布，呈辐射状流过纤维束，如图7－4－8(c)所示。渗透液通过纤维束，再聚集到容器的另

一端流出。

中空纤维式的优点是单位体积内膜装载面积很大，无需承压材料，结构紧凑。其缺点是容易堵塞，清洗困难，对进水的预处理要求最严，污染指数FI值要求＜3。

4. 螺旋卷式反渗透装置

螺旋卷式反渗透膜的组成是在两层反渗透膜的中间夹入一层透过水的导流网布，并用粘胶密封三面边缘(使盐水与透过膜的淡水隔开)，再在膜下层铺设一层进料液隔网，然后，沿着钻有孔眼的中心管卷绕这一依次叠好的多层材料(膜/透过水的导流网布/进料液隔网)，这样就形成了一个卷式反渗透组件(或称元件)，见图7－4－9。这些组件串联在一起，装在耐压容器内，便组成一螺旋卷式反渗透装置，见图7－4－10。

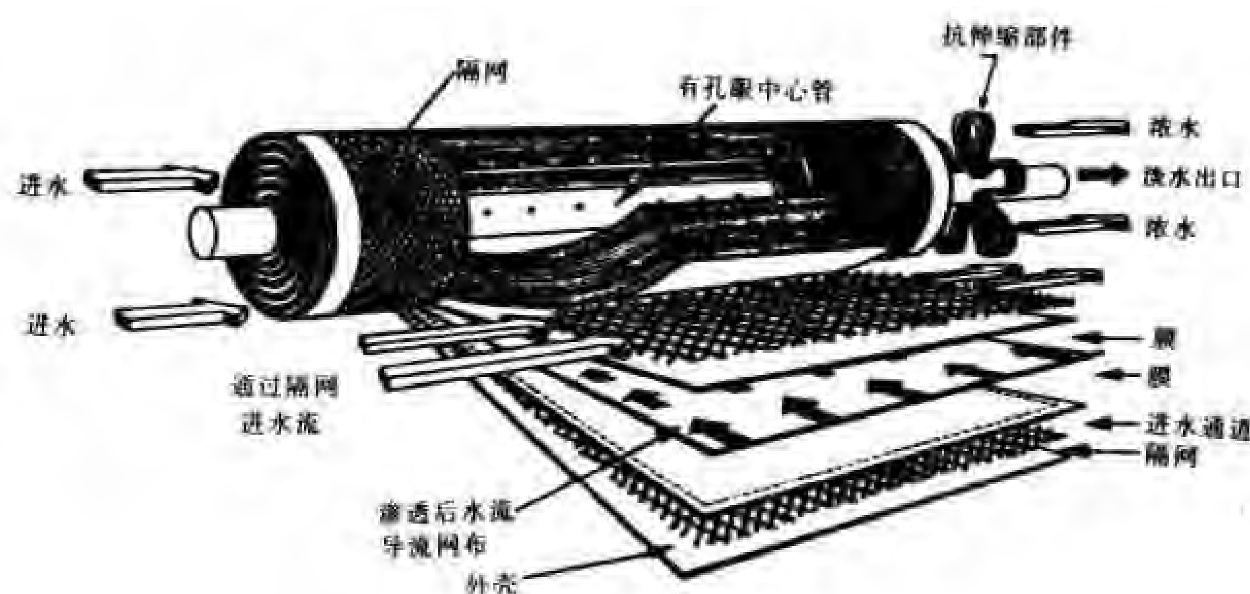


图 7－4－9 螺旋卷式反渗透组件

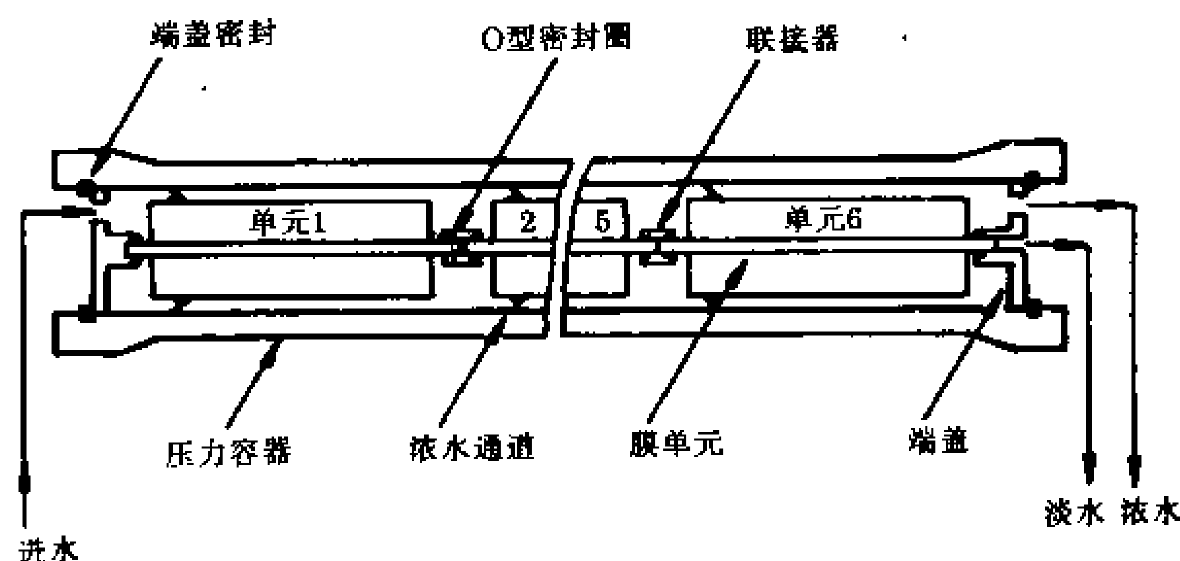


图 7－4－10 螺旋卷式反渗透器

螺旋卷式反渗透器的优点是单位体积内膜装载面积大，进水流动状态好，结构紧凑。其缺点是进水预处理要求严格、污染指数FI值要求≤5，否则容易堵塞。

(二) 超过滤(UF)

超过滤简称超滤。一般用来分离相对分子质量大于500的溶质，分离溶质的相对分子质量上限大致为50万左右，这一范围内的物质主要为胶体、大分子化合物和悬浮物。

超过滤膜具有不对称多孔结构，孔径为3～50nm(纳米)，粗孔甚至可达1μm。超过滤膜的功能是以筛分机理为主。常用的超过滤膜商品品种分为能截留相对分子质量10000，

50000，100000，200000和1000000等几种规格。

超过滤器的结构与反渗透装置相似，有平板框式、管式、中空纤维式和螺旋卷式等。超过滤器比反渗透器常用工作压力低得多，为0.1～1.0MPa，一般为0.2～0.5MPa。图7－4－11为中空纤维式超过滤器。

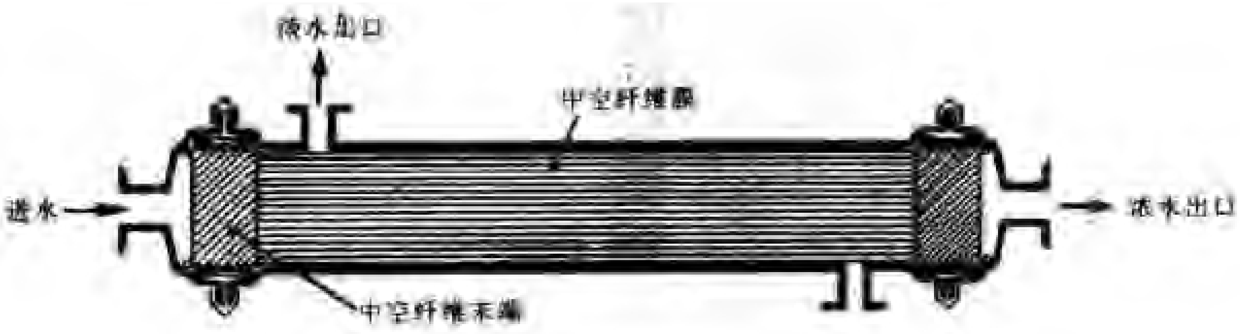


图 7－4－11　中空纤维式超过滤器

超过滤的用途非常广泛，在工业给水中主要用于胶体物质的分离，无菌水的制取，电子工业纯水的后处理等。

(三) 微孔膜过滤(MF)

微孔膜过滤是用高分子材料制成的多孔薄膜，孔径约为0.01～10μm，孔隙率很高，膜的厚度为75～180μm。微孔膜能有效地去除比膜孔大的粒子和微生物，不能去除无机溶质、热源和胶体。膜不能再生，常用于液体和气体的精密过滤，细菌分离，高纯水和高纯气体的过滤等。

微孔膜过滤器有平板式(图7－4－12)、筒式(图7－4－13)和筒式多层微孔膜过滤器(图7－4－14)。

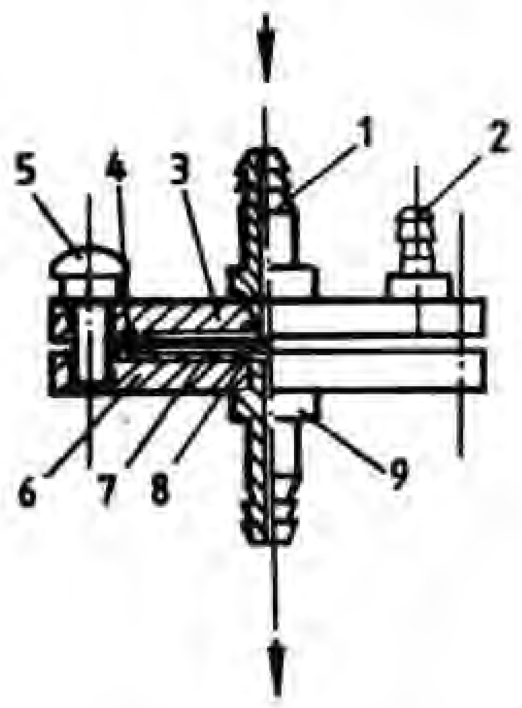


图 7－4－12　平板式微孔膜过滤器

1—进口接头　2—放气接头　3—上盖
4—O型密封圈　5—螺栓　6—底座　7—支撑网
8—膜　9—出口接头

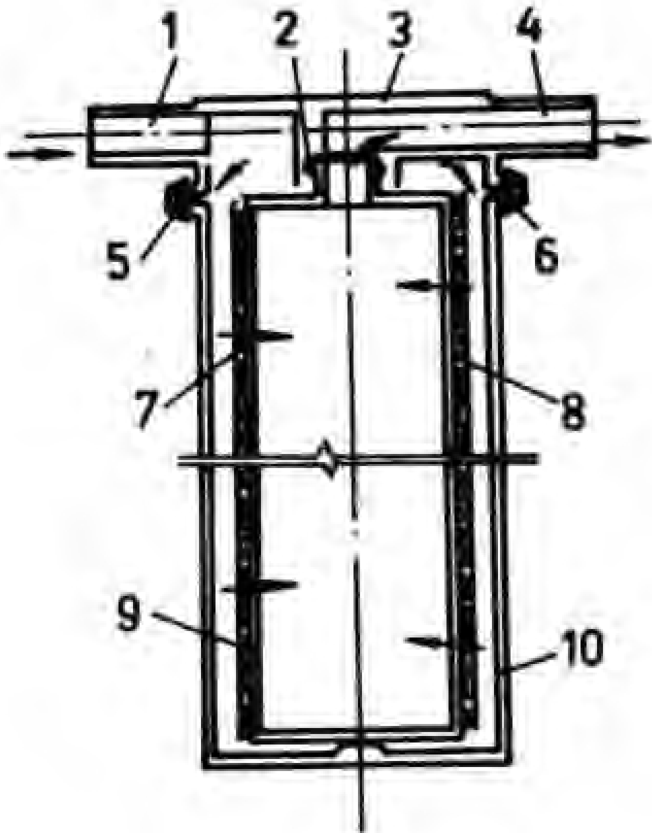


图 7－4－13　筒式微孔膜过滤器

1—进水口　2—内密封　3—上盖　4—出水口
5—外密封　6—锁紧装置　7—支撑网
8—微孔滤膜　9—多孔滤管　10—下筒体

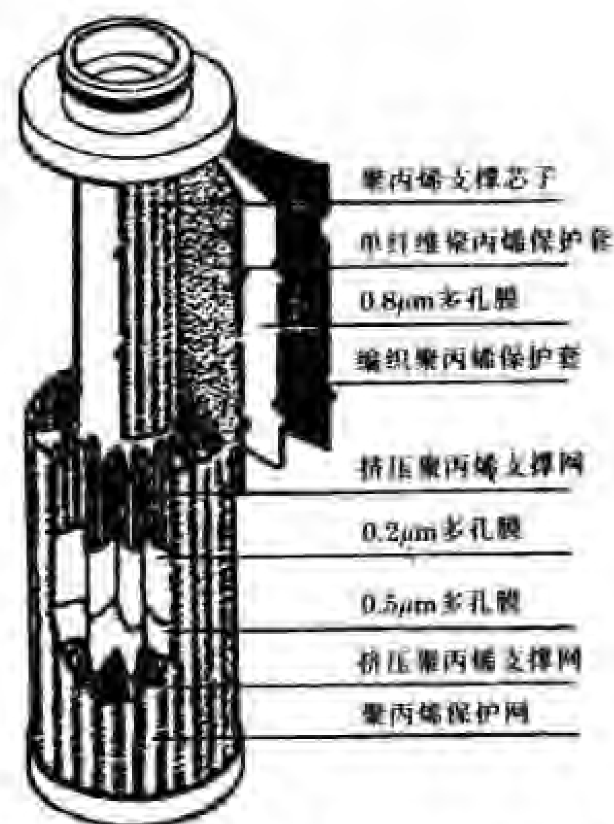


图 7－4－14　筒式多层微孔膜过滤器

第五节　化妆品生产用水的灭菌和除菌

化妆品厂生产用水的水源多数是来自城市供水系统的自来水(即生活饮用水)，其水质标准细菌总数<100个/ml。经过水塔或贮水池后，短期内细菌可繁殖至10^5～10^6个/ml。这类细菌只限于对营养需要较低的细菌，大多数为革兰氏阴性细菌，如无色杆菌属和碱杆菌属的细菌。这类细菌很容易在水基产品，如乳液类产物中繁殖。

另一类的细菌是自来水氯气消毒时残存的细菌，即各种芽孢细菌，它在获得合适培养介质时才继续繁殖。自来水厂出口水是有指定的质量标准的(表7－4－1)，不可能含热源、藻类和病毒等，因此，进水水源，除非输水管线沾污，否则不会含有这类沾污物的。

在进一步纯化前，原水可能受到较严重的微生物沾污。通过离子交换的水，微生物的污染会更严重，因为树脂床中停滞水的薄膜面积很大，树脂本身有可能溶入溶液，形成理想的细菌的培养基(即碳源、氮源和水)，而离子交换树脂吸附并除去各种离子，还完全除去在自来水中起消毒作用的氯元素，所以，由纯水制备装置所制备的纯水一旦蓄积起来，马上就会繁殖细菌。此外，尽管生产设备已消毒，没有细菌沾污，但供水系统的泵、计量仪表、联接管、水管、压力表和阀门都存在一些容易滋长微生物的、水不流动的死角。

减少或消除化妆品工厂用水的微生物污染有化学处理、热处理、过滤、紫外线消毒和反渗透。它们可单独使用或多种方法结合使用。

一、化 学 处 理

沾污的树脂床和供水管线系统可使用稀甲醛或氯(一般用次氯酸溶液)稀溶液进行消毒。在消毒前必须完全使盐水排空，防止甲醛可能转变为聚甲醛和次氯酸盐可能产生游离氯气。一般方法是让质量分数为1%的水溶液与树脂接触过夜，然后，清洗干净。

进水通过去离子后，确保微生物不在贮水池和供水系统内繁殖的一种方法是添加一定剂量的(低浓度)的灭菌剂。在去离子后的贮罐中添加1～4×10^{-6}氯气(一般使用氯水或次氯酸钠溶液)可使其中微生物污沾降至100个/ml的水平。一般5×10^{-6}氯气就可闻到氯的气味，这样水平的氯对大多数化妆品没有影响。可采取计量泵在管道系统中添加氯。

较不常用的获得消毒水或接近消毒水的方法是用防腐剂和加热处理，例如，用w=0.1～0.5%对羟基苯甲酸甲酯，加热到70°C几乎完全消毒，这也可用于清洗设备。

二、热 处 理

在反应容器中加热灭菌是化妆品工业最常使用的灭菌方法。水相在容器中加热85～90°C并保持20～30min，这个方法足以消灭所有水生细菌，但不能消灭细菌芽孢(一般细菌芽胞很少存在于自来水中)。如果有细菌芽孢，加热处可能会引起芽孢发育，但如果加热后间歇2h再重新加热，这样反复加热3次是绝对安全的。

另一种加热灭菌方法是将水呈薄膜状加热至120°C，并立即冷却。这种方法称为超高温短期消灭法(简写UHST)，据称可除去所有的细菌。

在一些制药厂中，将已消毒的水贮存在保持70°C的容器中，可防止消毒过程未被杀灭的细菌在水中的繁殖。

三、紫外线消毒

波长低于300nm的紫外辐射可杀灭一般水沾污的大多数微生物，包括细菌、病毒和大多数霉菌。紫外线灭菌的机理是紫外辐射对细菌膜DNA和RNA的作用。由于紫外线较难地透过水层，只有当水流与紫外线紧密接触时才有效，这就意味着水流必须呈薄膜状或雾状，因而，它对供水系统有限制，水流很慢才有效。

尽管紫外线消毒是对空气和一些设备消毒有用的方法，但必须确保紫外线源的效率。光源表面粘液的积聚或光源发光效率衰减会导致灭菌效率的下降。紫外线消毒作为水处理冷式消毒方法不是很有效，即使很有效的系统，往往也有残存的微生物。尽管在化妆水生产用水系统中也常使用，但其有效性是较差的。

四、微孔膜过滤

从理论上讲，所有细菌可以通过孔径≤0.2μm的过滤膜除去。这种类型的设备安装在供水管线上，一般应用0.45μm孔径的滤膜。

大量实际应用的结果表明膜过滤和分离是除去水中微生物沾污最有效的方法，但这种方法也有些缺点，这些滤膜对水流产生较大的阻力，更换膜费用大，运转成本比其它方法高。更根本的问题是在过滤膜中微生物的积聚，使膜对水流的阻力增加，严重的情况下，微生物会被压破，而透过滤膜，沾污出水;或使水流终止，或水流变得很小。还有，一些微生物，特别是霉菌可在膜进水一边繁殖，并可大量地向膜另一边(淡水的一边)生长，污染出水。它的生长速度取决于通过水的体积和进水的污染程度。采用连续再循环的给水系统时，这个问题更为突出，因为水流不断地通过泵和滤膜，使水温热至40°C左右，这会加速微生物生长。因此，很多人认为使用膜分离可以完全阻止和除去水中微生物是不完全正确

的。关键问题是如何充分综合利用这些方法和加强管理及控制。

应注意，在这些除菌方法中，只有蒸馏、超过滤和反渗透可除去热源。

第六节 化妆品生产用水系统

化妆品的品种很多，不同的品种对用水的要求也有差别。洗涤类制品要求软化水，不含钙、镁、铁等重金属，无菌或菌量很低。而乳液和膏霜、收缩水、古龙水、含水的气溶胶制品，凝胶类制品要求去离子水和无菌。气溶胶制品为了防止罐的腐蚀，对氯离子和某些金属离子还有一些要求。离子的存在也可以添加络合剂进行掩蔽，甚至提供使用硬水的配方。随着对配方稳定性要求的提高，化妆品生产用水要求使用无菌纯水。纯水中溶解电解质含量与电阻率的关系大致如表7－4－10所示。化妆品生产用水应为一般纯水，电阻率约为0.1MΩ·cm，含电解质2～5×10^{-6}，细菌总数≤10CFU/ml。

表 7－4－10　　水的电阻率与总含盐量的关系

水 纯 度	电阻率/MΩ·cm(25℃)	外来电解质含量w/1×10^{-6}
纯　水	～0.1	2～5
十分纯水	～1.0	0.2～0.5
超 纯 水	～10	0.01～0.02
理论纯水	18.3	0.00

要获得质量稳定、优质的纯水，必须要有合理的工艺流程设计，经济可行的设备、容器和管线材料的选择，良好的安装技术和严格有效的操作管理。

一、化妆品生产用水工艺流程

在设计纯化水的生产工艺中，首先考虑去离子或脱盐的方法，这需要考虑用水的质量要求、用水量、工厂管理水平、投资成本和运转费用等，然后，要考虑控制水中微生物质量的方法。例如，如何保证在产水和贮存水的过程中水质的稳定，是否需要循环系统和加药系统，进水水源情况也应特别注意。

去离子或脱盐系统中，电渗析出水含盐量一般为(10～20)×10^{-6}，进水总含盐量为200×10^{-6}时，经过一次反渗透处理，出水总含盐量约为(2～20)×10^{-6}，二次反渗透处理总含盐量降至(0.02～2)×10^{-6}，电阻率不大于0.1MΩ·cm。钠型阳离子的交换树脂只能软化水(除去钙、镁和铁等阳离子)，可作为反渗透的前期处理。复床式离子交换法出水含盐量在1×10^{-6}以下，电阻率约为0.1～1MΩ·cm。混合床离子交换树脂除离子最好，出水总含盐量1×10^{-2}mg/L，电阻率可达17～18MΩ·cm。一般情况下，要达到纯水的标准，离子交换法是不可缺少的。

除去水中微生物的方法一般可用微孔膜过滤，超过滤和反渗透方法，而紫外线消毒的效率欠佳。在贮罐内添加消毒剂或防腐剂也是可行的办法，如添加氯和臭氧，或其它防腐剂(必须对产品没有影响)。

图7－4－15和图7－4－16为生产高纯水工艺流程图。如需要一般纯水，可选出其主要部分应用。图7－4－17为生产软化无菌水工艺流程图，适用于一般化妆品生产用水，如需

进一步去离子，在工艺流程后部分添加混合床离子交换树脂。

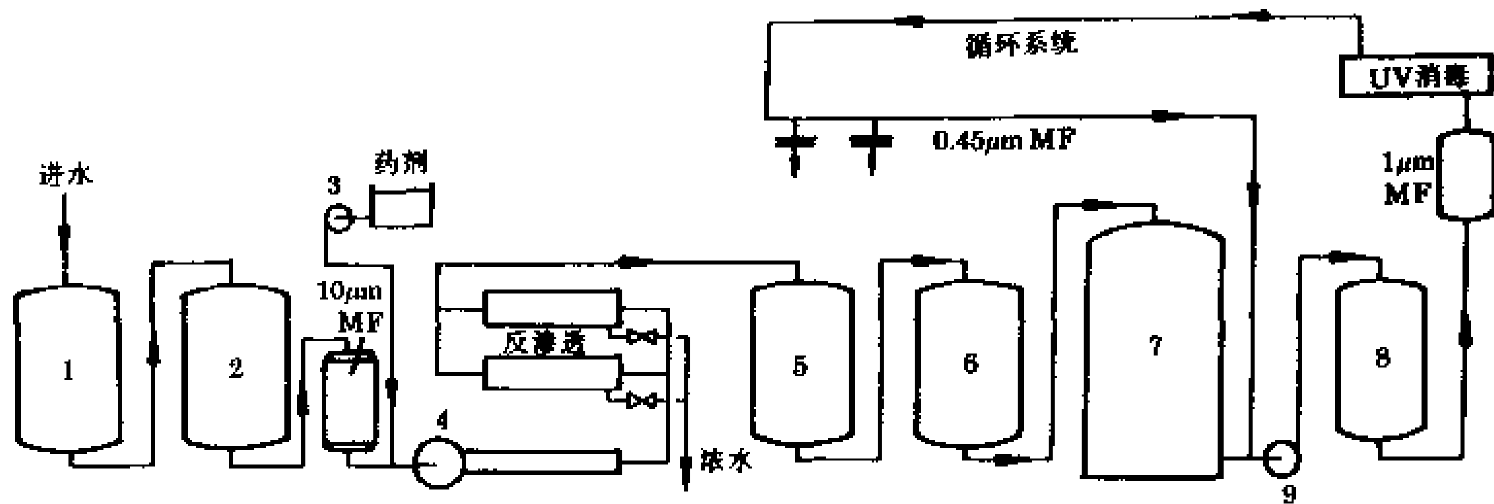


图 7-4-15 反渗透—复床式离子交换—混合床式离子交换—微滤纯水系统

1—锰砂过滤器 2—活性炭过滤器 3—计量泵 4—多级高压泵 5—阳离子交换树脂
6—阴离子交换树脂 7—水贮罐 8—混合床离子交换树脂 9—泵

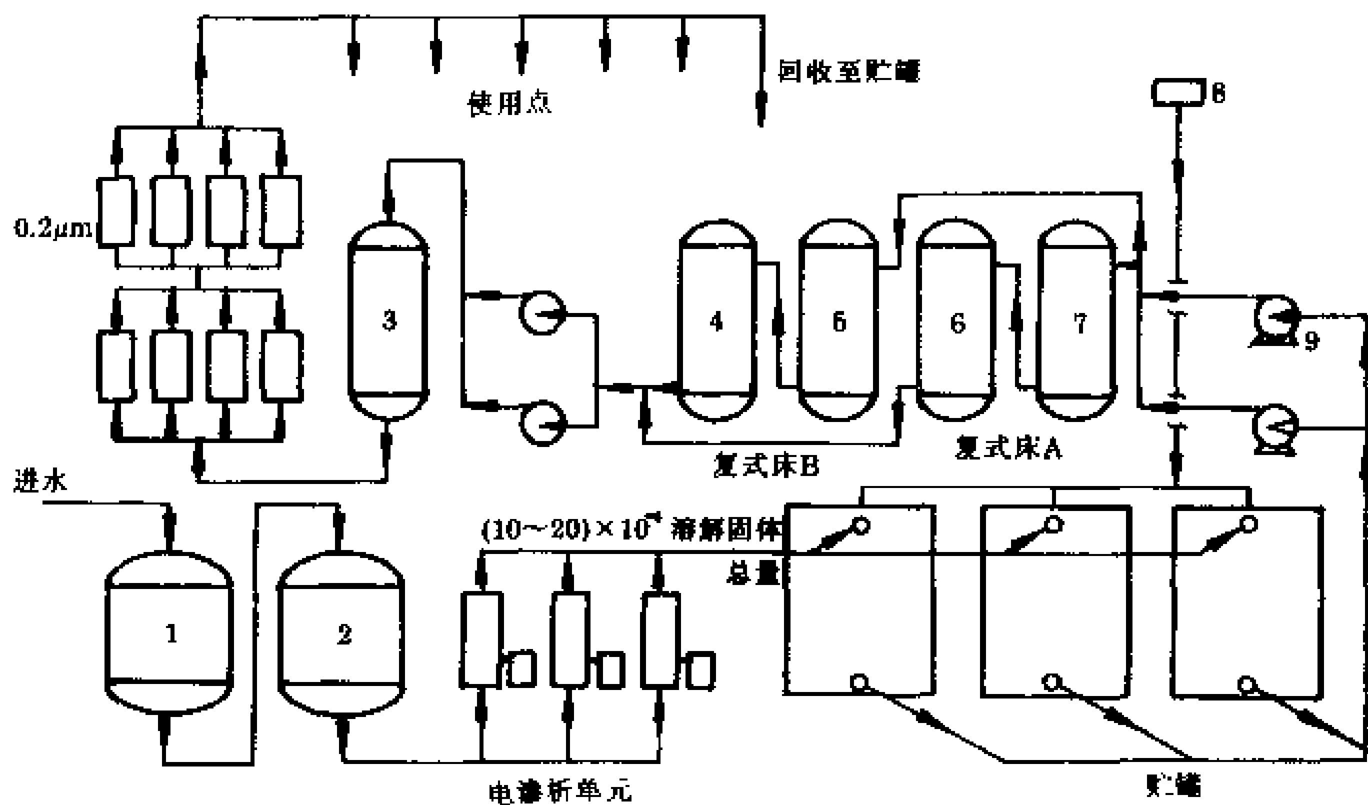


图 7-4-16 电渗析—复床式离子交换—混合床式离子交换—微滤纯水系统

1—锰砂过滤器 2—活性炭过滤器 3—混合床离子交换树脂 4,6—阴离子交换树脂
5,7—阳离子交换树脂 8—臭氧发生器 9—泵

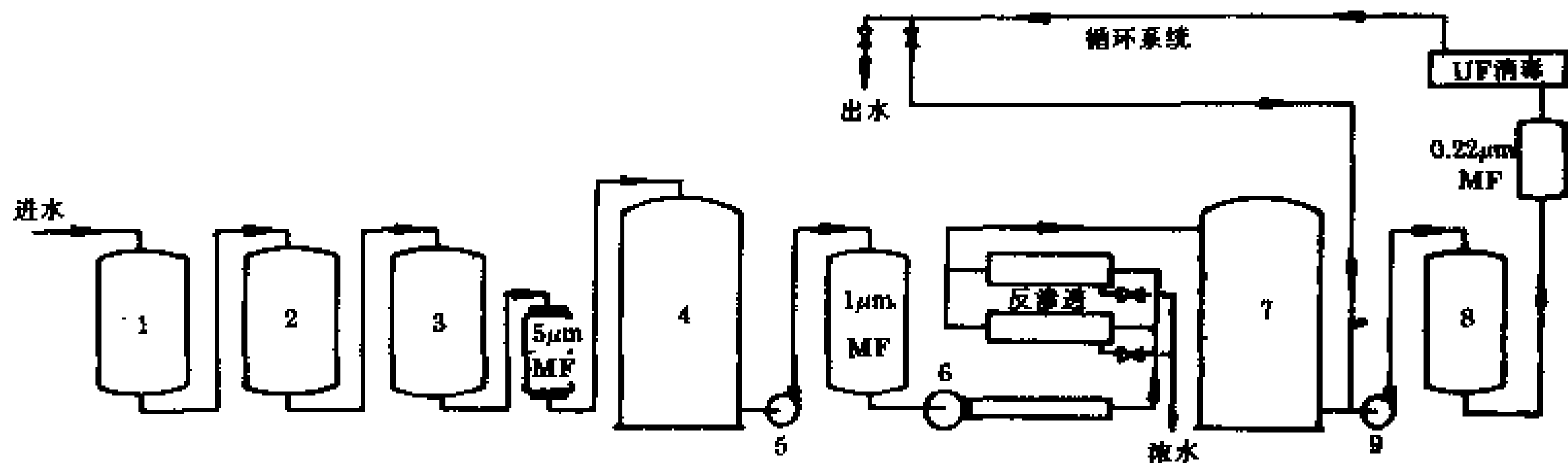


图 7-4-17 离子交换软化—反渗透—微滤纯水系统

1—锰砂过滤器 2—活性炭过滤器 3—水软化器 4—贮水罐 5,9—泵
6—多级高压泵 7—纯水贮罐 8—混合床离子交换树脂

二、容器和输送管道材料的选择

容器和输送管道材料的选择是确保水纯化系统质量稳定的重要因素，也是直接影响到工艺过程的经济核算。最理想的容器和输送管道材料是不锈钢，近年来，医药制造业开始使用含钼的不锈钢316和316L(ANSI，美国国家标准协会型号)，现已被化妆品工业采用。不锈钢加工较困难，价格也较贵，一般在需加热和加压容器中使用。

一般水贮罐使用浇注聚乙烯。输送管道可由无增塑剂聚乙烯、聚丙烯和ABS加工而成。预处理器可用钢涂环氧和钢衬橡胶的容器等。

第七节　化妆品厂的污水处理

化妆品厂排出的废水中含有多种成分，随着化妆品品种和系列的不同而异。化妆品厂的污水主要是反应容器，灌装设备、生产过程的容器和包装容器的洗涤水。一般在有污水处理场和下水道完备的地区，只要把水处理到符合排水标准即可。化妆品工厂的污水，假如除去主要的油类，其它成分可达到标准值以下。

污水综合排放标准(UDC628.39:628.54，GB 8978—88)规定了一切企、事业单位污水和废水的排放标准。标准对第一类污染物规定了最高允许排放浓度，对第二类污染物最高允许浓度有一级、二级和三级标准。对排入城镇下水道并进入二级污水处理场进行生物处理的污水执行三级标准。但对排入未设置二级污水处理场的城镇下水道的污水分别执行一级或二级标准(表7－4－11、表7－4－12)。

表 7-4-11　　第一类污染物最高允许排放浓度

污染物	最高允许排放浓度/mg·L⁻¹	污染物	最高允许排放浓度/mg·L⁻¹
总汞	0.05[1]	总砷	0.5
烷基汞	不得检出	总铅	1.0
总镉	0.1	总镍	1.0
总铬	1.5	总苯并(a)芘[2]	0.00003
六价铬	0.5		

注：① 烧碱行业(新建、扩建、改建)采用0.005mg/L。
② 为试行标准，二级、三级标准区暂不考核。

表 7-4-12　　第二类污染物最高允许排放浓度　　单位：mg/L

污染物和指标	一级标准		二级标准		三级标准
	新扩改	现有	新扩改	现有	
pH值	6～9	6～9	6～9	6～9	6～9
色度(稀释倍数)	50	80	80	100	—
悬浮物	70	100	200	250	400
生化需氧量(BOD_5)	30	60	60	80	300
化学需氧量(COD_{Cr})	100	150	150	200	500
石油类	10	15	10	20	30

续表

污染物和指标	一级标准		二级标准		三级标准
	新扩改	现　有	新扩改	现　有	
动植物油	20	20	20	40	100
挥发酚	0.5	1.0	0.5	1.0	2.0
氰化物	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0
硫化物	1.0	1.0	1.0	2.0	20
氨氮	15	25	25	40	—
氟化物	10	15	10	15	20
磷酸盐(以P计)	0.5	1.0	1.0	2.0	—
甲醛	1.0	2.0	2.0	3.0	—
苯胺类	1.0	2.0	2.0	3.0	5.0
硝基苯类	2.0	3.0	3.0	5.0	5.0
阴离子合成洗涤剂(LAS)	5.0	10	10	15	20
铜	0.5	0.5	1.0	1.0	2.0
锌	2.0	2.0	4.0	5.0	5.0
锰	2.0	5.0	2.0	5.0	5.0

从表7－4－11和表7－4－12可看出，一般化妆品工厂污水不含第一类污染物，在第二类污染物和指标中需要考虑的可能污染物和指标中包括pH值、色度、悬浮物、生物需氧量、化学需氧量、石油类、动植物油和阴离子合成洗涤剂等。

化妆品工厂的排水包括冷却水、包装容器洗涤水、反应容器和管道洗涤水、生活用水。为了降低排水处理装置的基建成本，应尽可能地减少必须处理的排水量，尽量做到用水合理化，另外，应使冷却用水和包装容器洗涤用水之类不必处理的水系分开，可以直接排放。在生产时，同样配方的产品应尽可能地连续投料生产，以减少洗涤次数。尽量减少冲洗时用水量。

化妆品工厂排水处理的一般方法如图7－4－18和图7－4－19所示。工厂废水首先用撇油器进行一次撇出浮油，然后加入膨润土、石灰、高分子凝聚剂等进行处理，搅拌后，用加压上浮或凝聚沉淀处理，使浮渣或沉淀和清水分离，而后将浮渣或沉淀收集在浓缩机内。这样分离出来的水虽然外观是澄清的，但往往含有较高浓度的BOD和COD成分。将它与生活废水混合用活性污泥进行微生物处理(即二次处理)。在活性污泥法中，一部分污泥送回曝气槽，另外一部分从沉淀槽底部排出进入浓缩机内，与工厂一次处理所排出的浮渣同时进入压滤机进行脱水处理。脱水污泥可进行干燥或焚烧处理。处理水通过活性炭吸附塔，除去异臭以后，通氯气杀菌，可排入下水道。

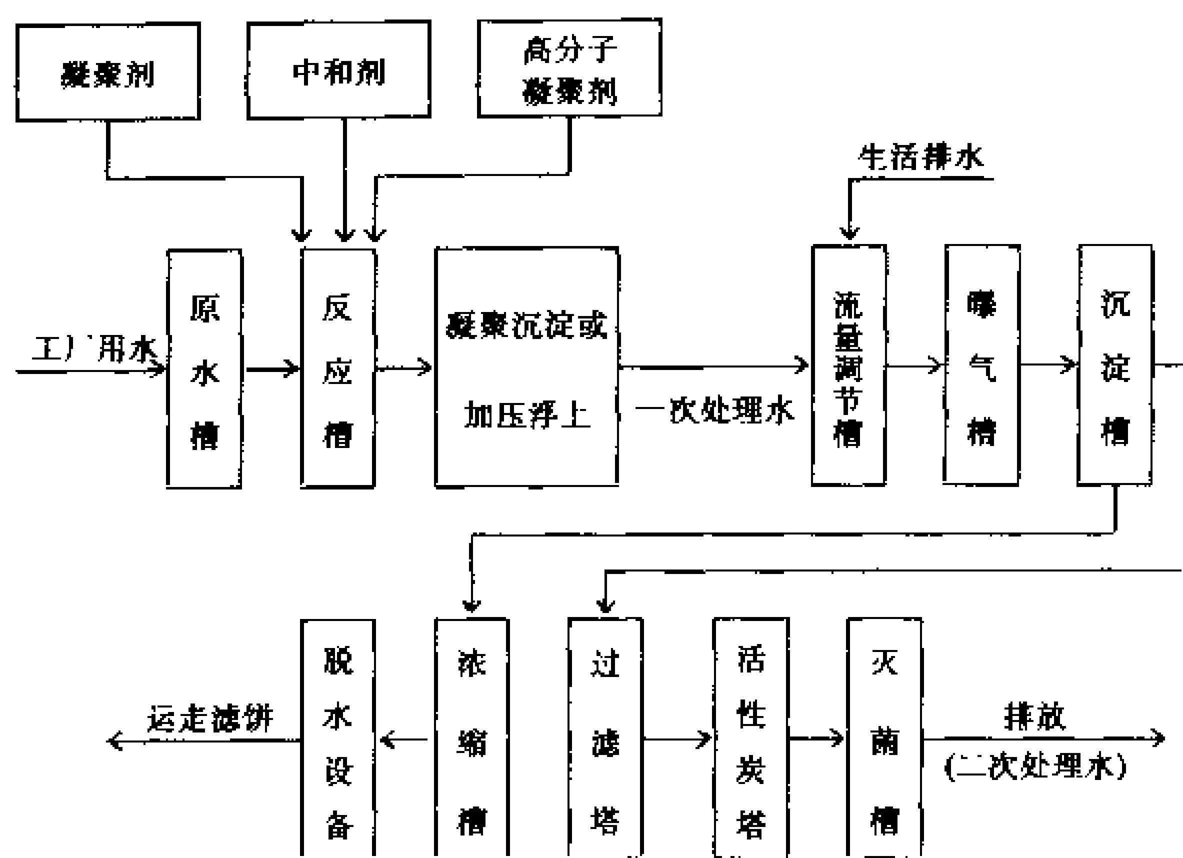


图 7-4-18 化妆品工厂污水处理工艺流程图

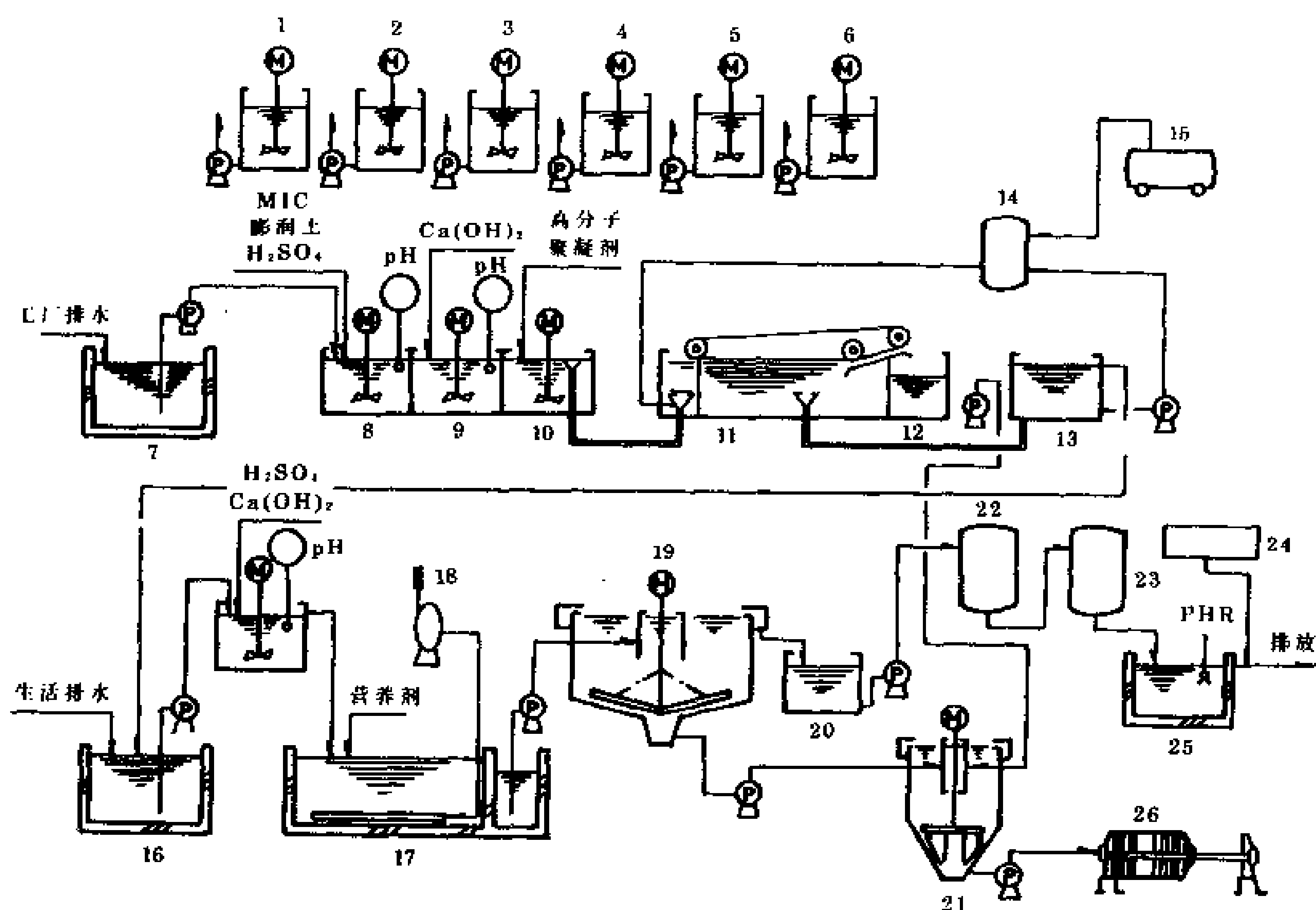


图 7-4-19 化妆品厂污水处理系统

1—H_2SO_4槽 2—$Ca(OH)_2$槽 3—膨润土槽 4—MIC槽 5—高分子聚凝剂槽 6—营养剂槽 7—原水槽 8—反应槽 9—中和槽 10—凝聚槽 11—加压浮上槽 12—残渣坑 13—一次处理水槽 14—气水混合槽 15—压缩机 16—原水槽 17—曝气槽 18—鼓风机 19—沉降分离器 20—中和槽 21—浓缩器 22—过滤机 23—活性炭吸附塔 24—Cl_2注入器 25—二次处理水槽 26—板框压滤机

参 考 文 献

〔1〕 Wilkinson, J.B. eds, The Use of water in the Cosmetic Industry, in Harry's Cosmeticology, 7th, Chemical Publishing Company, Inc., New York, 1982, pp. 864~876

〔2〕 Porter, M.C. eds, Handbook of Industrial Menbrane Technology, Noyes Publishions, New Jersey, 1990

〔3〕 日本化妆品科学研究会编,《最新化粧品科学》,658~662页,1982

〔4〕 Wheeler, N. et al, Water Quality, Cosmetics & Toiletries, Vol. 98, No.4, 47~53(1983)

〔5〕 Gordon, M.R. et al, Process Water, Cosmetics & Toiletries, Vol.98, No.4, 37~45(1983)

〔6〕 Hiller, J.J., Formulating for Hard Water, Cosmetics & Toiletries, Vol.98, No.4. 59~66(1983)

第五章　化妆品生产过程的质量控制和质量保证

随着工业企业生产技术现代化和经营管理现代化的发展，工业企业的生产和经营管理也趋向标准化。质量管理领域也不例外，随着质量管理的深入，各国把有关的管理经验制订成国家标准和国际标准，以利于进一步推动企业深化质量管理，并使贸易交往中有一个共同的语言。

从质量保证方面的标准来说，其发展历史比较长，国外最早是从美国军用标准开始发展起来的。在第二次世界大战后，开始向民用工业扩散。战后，日本经济发展，为了提高产品在国际市场的竞争力，政府着手对工业产品进行监督和管理，一些大企业也接受这些管理模式，逐渐形成“全面质量管理”的模式，受到世界各工业发达国家的重视和借鉴。国际标准化组织“质量管理和质量保证技术委员会”(ISO/TC176)，组织各国质量管理专家于1986年编制ISO8402国际标准，1987年后又颁布了新的ISO9000～9004国际标准，组成了质量管理和质量保证的一套国际标准。1987年，原国家标准组织成立了“质量管理和质量保证标准化特别工作组”，并于1988年发布“质量管理和质量保证标准”——国家标准GB/T10300.1～10300.5。后来，经过两次修订，1994年12月发布“质量管理和质量保证标准”(GB/T19001—1994～19004.1—1994)，并同等采用ISO9000系列标准。

在国内外，一些大型现代化企业都以取得国际权威组织的ISO9000认证作为企业形象的标志。ISO9000族标准不受具体工业行业或经济部门所制约，它为质量管理提供指南和为质量保证提供通用质量要求。ISO9000族标准描述了质量体系应包括的哪些要素，而不是描述某一组织如何实施这些要素。组织的需要各有不同，质量体系的设计和实施当然地必须受具体的组织目标，产品和过程及其具体实践的影响。本章只对化妆品生产过程的质量控制和质量保证有关的重要问题作简要的讨论。

第一节　质量控制和质量保证

(一) 质量

从一般的意义看，质量指产品好或坏的程度，在某些文献中，质量是指“适用性”、“适合目的性”、“顾客满意”或符合要求等，这些仅表示了质量的某些方面。

根据ISO8402—1994标准(或GB/T6583—1994)，质量是反映实体(即可单独描述和研究的事物)满足明确和隐含需要的能力和特性的总和。根据这广义的质量定义，质量不仅要反映满足用户需要的性能、可靠性、可维修性等指标，又要反映兼顾供需双方利益的经济要求和追求物美价廉基础上的适宜要求；同时还要反映维护社会利益的安全性、环境保护、能源等的要求。

这样定义的质量与一般意义的质量不同，它具有动态性和相对性。质量要求不是固定不变的，随着技术的发展，生活水平的提高，人们对产品会提出新的要求。动态性反映在应

定期评定质量要求，修改规范，不断地开发新产品，改进老产品，以满足不断发展的质量要求。相对性表现在不同国家、不同地区因自然环境不同，技术发达的程度不同、消费水平和风俗习惯的不同，会对产品提出不同的要求，产品应具有这种环境的适应性，对不同地区应提供具有不同性能的产品，以满足地区用户的需要。

质量可以分为设计质量(Quality of design)和制造质量[又称合格质量(Quality of conformance)]。设计质量是指产品应该具有的性能，也就是产品说明书上所写的性能，在产品研究和发展时设计的质量。可是在市场上销售的商品，由于制造或市场流通环节所造成的差异，往往与设计质量不相符合。

设计质量和产品成本的关系如图7－5－1所示。这关系有助于了解如何选定设计质量的成本。在化妆品中，常常要求诱人的外观，可以直观看出它的价值，这很容易在包装设计和新材料及添加剂的使用上花费更多的成本。然而，一般消费者购买化妆品和洗涤用品时都是在大众化市场中进行选择，在这样情况下，设计的成本费更关键，必须小心考虑。有时生产成本并不高，但由于产品有较符合要求的质量和可接受性，顾客仍然乐意选用该产品。

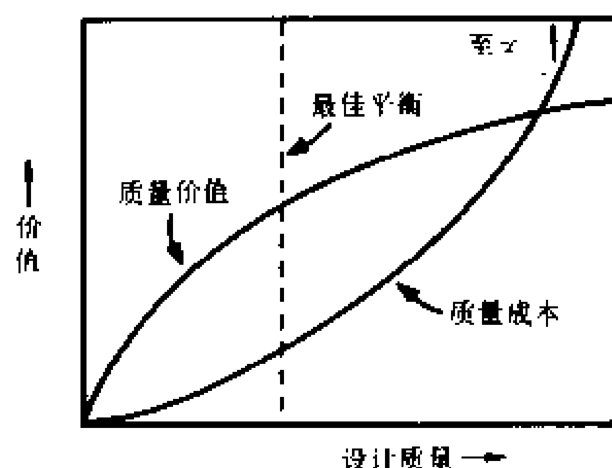


图 7－5－1 设计质量与成本关系图

无论何种类型的产品，获得设计成本和质量价值的正确平衡是重要的。图7－5－1的垂直线表明了最佳平衡的位置，在该处质量价值和质量成本之间的间隔最大。

设计质量是很重要的，根据统计资料，多数工业部门，达60％的质量问题都与产品设计质量有关，化妆品工业也不例外，其中最重要是安全问题。必须着重考虑如下问题：所用各种原料是否符合有关法规，这些原料对皮肤是否安全，这些原料复配使用是否安全，设计配方时是否考虑到微生物生长，防腐系统是否有效，包装是否与内容物匹配和稳定性好，产品和包装是否符合环境保护的要求。

制造质量是在生产过程完成后才实现的，制造质量应尽可能的符合设计质量。制造质量涉及到生产过程中的每一个环节。制造质量和成本之间的关系如图7－5－2所示。

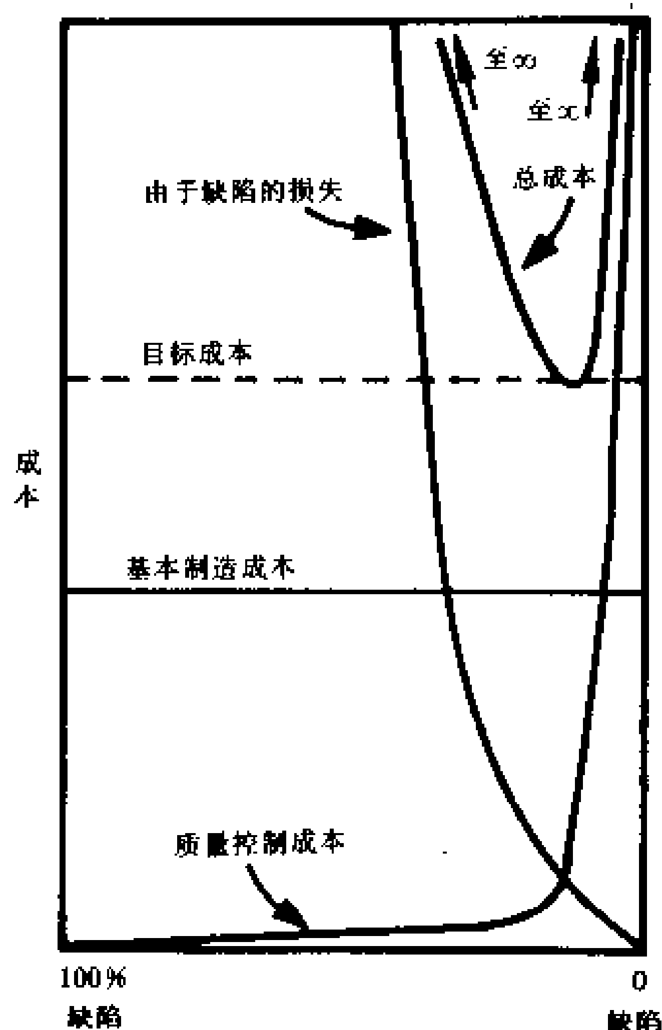


图 7－5－2 制造质量与成本的关系图

如图7－5－2所示，由于有缺陷产品造成的损失(包括弃置、返工或廉价出售等)和质量控制成本(作为制造成本的一部分)也存在平衡，总成本曲线表明，这平衡曲线最低点是成本可达到的目标。

(二) 质量控制

质量控制是为达到质量要求所采取的作业技术和活动。这类技术和活动的目的在于

监视过程并排除在质量控制中所有阶段上导致不满意的原因，以取得经济效益。质量控制与质量保证的某些活动是相互关联的。

过去对质量控制的理解与现在不同，认为质量控制是建立独立的质检部门，测定和报告产品的质量。实际上，这样作用的质量控制部门虽然至今仍较常使用，但这样独立的部门是不可能控制产品的质量，而只能监督和提出建议。只有那些直接参加生产产品的人才能真正控制产品质量。这就是在生产体系中所有工作人员的结合，包括生产操作工人、维修工程师，服务人员，部门的主管和经理也起着重大的作用。这就是现在质量控制概念的发展。

(三) 质量保证

质量保证是为了提供足够的信任，表明实体能满足质量要求，且在质量体系中实施，并根据需要进行证实的全部有计划、有系统的活动。

对于一些较简单的产品，其性能完全由最终检验反映，则用户只需把住"检验"关，就能得到满意的产品，而不需要知道生产厂是如何设计、制造的。但是随着技术的发展，产品也越加复杂，产品的不少性能已不能通过检验来鉴定，在使用一段时间以后才逐渐暴露出各种质量问题。这样，用户为了确信生产厂提供的产品能达到所规定的质量要求，就要求厂方提供设计和生产各环节的确保主要质量活动的内容，并有能力提供合格产品的证据，这就是用户提出的"质量保证要求"。"质量保证"的含意已不是单纯的为了保证质量，而是以质量保证为基础，进一步引伸到提供"确信"这个基本目的。

(四) 全面质量管理

全面质量管理简称TQM是一个以质量为中心，以全员参与为基础，目的在于通过让顾客满意和全员及社会受益而达到长期成功的管理途径。

全面质量管理中，人是不可忽视的重要因素，从上层主管到直接从事生产的操作工人都参与全面质量管理过程。其目的通过利用每个人的承诺，改进顾客服务和产品的质量，降低生产成本。达到全面质量管理的方法是预防性措施，而不是检测有缺陷的产品或服务。每个人都按标准规范化工作，目标是将缺陷减少到零。国内外很多企业，因实行TQM而取得较大的成功。

第二节　质量保证体系

要生产出符合质量标准的产品的条件是实行结构完整的综合质量保证体系。这一体系包括规范、原料和包装的控制、每批生产的控制、最终产品的控制。

一、规　　范

规范(Specifications)用于确定原料、过程和产品的要求，规范是评估制造过程任何特定阶段是否达到正确结果所必须的。为确保规范达到所希望的结果应包括下列参考项目：

① 尽可能给规范1个独特的代码，这样在查找时不会混淆。原料和产品也选用计算机贮存代码，这样使规范可用作公司其它操作系统的原始文件。

② 将代码与确实的名称联系起来，如果是原料，使用商品名或完全的化学名，其它可能相关的规范也用此名。如果是产品，使用产品标签上的产品名，或公司产品目录或订单上的名字。

③ 提出清楚和容易理解的要求，这样在指引和指标说明时不需额外注释。材料、过程和产品可能容忍的指标和结果的指定范围尽可能是可测量的。如果参数不能测量，必须指定1个合适标准作为参考。

④ 确保要求是必要的，不要指定那些浪费检查时间和资源的项目。

⑤ 确保所定的要求是现实和可达到的，如果指标未确定，或过程未充分肯定，在没有足够数据以前，不要制定指标。

⑥ 确保所有规范是注有日期的，旧的规范应删除，避免使用者参考过时的要求。

⑦ 在颁布任何规范前，应与供应者，顾客和所有相关的个人/部门协商。

作为良好质量保证体系的开始，需要有三种类型的规范。

(一) 原料的规范

原料的规范包括下列项目：

① 外观描述。

② 鉴定试验，如红外光谱或化学分析。

③ 物理试验。

④ 化学试验。

⑤ 贮存条件。这对于那些对热、冷、光和其它环境因素敏感的原料特别重要。

⑥ 安全方面的要求，如处理时注意事项和溢出时应采取的措施。

包装材料的规范应包括包装组件的大小规格，有图作为参考。也应指定所有被批准使用的材料的类型和品级。

(二) 工艺过程的规范

工艺过程的规范应包括下列项目：

① 每批生产量。

② 完整的配方，在配方构成中，包括原料的代码、原料名称、原料质量分数(选用)和每批生产各种原料的质量(必须)。

③ 应遵守的安全要求，特别是任何有危险的原料和可能发生溢出时应注意的事项及需要采取的措施。

(三) 产品的规范

产品的规范应包括下列项目：

① 外观描述。

② 物理试验，如颜色、感觉、气味、相对密度、pH值和粘度。

③ 化学试验，如活性物和防腐剂的评估。

④ 微生物的要求。

⑤ 最终产品包装的要求如外观、拧盖力矩、标签位置、日期打码和填充高度。

二、原料和包装的控制

(一) 原料

需要有一体系保证原料在整个生产过程中受到控制。该体系的目的是防止未经测验或不合格的原料用于生产，提供可追溯性，保存记录，以备需要时查阅参考，有助于监督原料供应商和防止生产有缺陷的产品。这样体系的建立必须反映公司的要求和实施操作的类型。原料的控制体系大致包括下列项目：

① 确保在适合的地方有一个综合原料规范系统。应有一套完整原料标准样品和相应的IR，UV，GC和LC图谱以备参考。这些标样应注上日期，至少每年审核一次。审核的频度取决于材料的性质和稳定性。

② 所有原料在隔离区接收。重要的原则是在入库贮存前质量保证部门有机会取样。在入库时，原材料也应存放在仓库分隔间内，如果使用计算机控制仓库，质量保证部门必须控制原料的状态。

③ 识别正在检验的原料，贴上的"保留"或"正在检验"的标签，或在计算机系统内作上标记。

④ 应有一本所有原料的验收日志，标明厂家的批号和相关的内部信息，如贮存代码等。为了保持较好的可追溯性，也可设定QA的控制号。这些信息尽可能的计算机化。

⑤ 样品应送实验室检验，样品应清楚地作上记号，确保不会造成混淆。至少每一供应商每批供料应取一个样。如果每批供货不只一个包装，必须多取样，以确保取样的代表性。

⑥ 按商定的原料规范完成抽样的检验，并记录结果。将结果与规范比较，决定如何处理原料，所作的决定应记录在原料记录卡上。

⑦ 所有被检验原料的样品应保留，以备参考和查验。

⑧ 根据所作的决定采取措施。如果原料检验合格，可交付使用，应除去"保留"标签，换上"接受"标签，或通过计算机系统交付使用。重要的是只有QA部门才可进入计算机系统，负责交付原料。

⑨ 如果原料不合格，应标明红色"不合格"商标，并立即移至不合格原料仓库，并通知相应部门马上采取措施。

(二) 包装组件

包装组件的检收原则与原料相近。包装组件的包装数目较大，单从1～2箱取样是不具有代表性的，取样量增大，最好按照统计质量控制方法取样。

(三) 供应商的产品检验证明

有信誉的供应商每批产品都有检验合格证明，有的还附有检验单，说明供应产品经过检验符合规范要求。如果核实供应商的检验很严格认真，提供的数据较完整，可减少对原料的抽检，以节约时间和资源。为此，必须对供应商进行审核，一般由QA部门和采购部门进行，确保供应商的有可靠的商业和技术上的信誉。审核其管理体系、QA组织和QA系统、生产过程和有关文件。如果经过中间供应商的原料，更应特别注意审核工作。

三、每批生产的控制

每批生产的控制是质量保证体系重要的阶段。这部分主要的要求是延伸从原料控制系统开始的可追溯性的连锁链，它有助于对生产过程的监督和防止制造不合格产品，在整个生产过程对质量保持控制。每批生产的控制包括下列项目：

① QA部门制作一份分批生产的表格，或称记录卡。表格以过程规范为基础，应包括详细的原料清单、过程细节、过程控制检查，以决定该批产品是否合格。这也是作为生产操作者的指引。

② 每批产品应注上批号，以备在生产过程中便于识别。

③ 当原料被投放后，操作者必须在记录卡相应的位置上填上相应的细节，如供应商原料批号等，确认所有原料的称重都正确无误。正确无误完整的记录卡应在生产现场填写完成，这有助于更确切地控制生产过程。

④ 关键的过程参数，如温度、混合时间等应详细记录在记录卡上。

⑤ 当过程完成以后，操作者应对产品的性质进行初步的检测并取样，连同记录卡交QA部门作最终检验，确定产品是否合格。

⑥ 与原料控制所述相似，在QA有明确结论以前产品应保留着，直至QA部门认定合格才送到灌装。这样相应的成本提高了。

⑦ QA部门必须如上述原料控制一样，根据所得的检验结果采取措施，所有情况都应记录在记录卡上，备作以后参考。

四、最终产品的控制

最终产品的控制是完成了产品可追溯性连锁链，并提供由灌装线输出产品的永久性的记录。监督灌装线的工作是确保产品应有的质量，防止不合格产品运送至消费者手中最后的机会。

生产线上的检验应按常规进行，每班3～4次，也可以小时计算，以监管每天的质量。应检查的参数要明确指定，由公司有关部门批准执行。

核查和检验方法必须确定。一般采用统计质量控制的抽样方法较为有效。由于内容物质量已通过检验，因此，在灌装线上抽样是作为产品最终检验。在装箱前对抽样的质量和体积、包装、打码、标签等进行核查。抽样质量或体积偏差应合乎相应产品的规范。

第三节　统计质量控制

统计质量控制(Statistical quality control)也称统计质量管理(SQC)，它是为了最经济地生产出最优良的产品，以技术和生产部门为中心，利用统计学理论和统计技术而进行的质量管理的方法。它可以预知生产过程中次品会不会产生，并对工艺进行调节。使用统计抽样的理论，最经济地进行原料或产品的质量检验，统计质量管理法所起的作用很大。有些国家的官方出版物，发表了一些取样方法，如英国标准BS6001。

一、可接受质量水平

可接受质量水平(Aeceptable quality leuel)是每100个样品中最高允许的有缺陷的样品数，即该数量以下的有缺陷样品的水平是符合生产规范的要求。在进行统计质量控制时，首无要决定可接受质量水平(AQL)，但应记着AQL越严格，用于检验的成本就越高。

二、缺陷的类型

将缺陷分类是很重要的，每种缺陷的AQL是不相同的。参考BS6001，将缺陷分为三类：重大缺陷、主要缺陷和较小的缺陷。表7－5－1列出各种缺陷的实例。

表 7-5-1　　各种类型缺陷的实例

重大缺陷	主要缺陷	较小的缺陷
在标签上没有安全须知， 瓶壁有孔， 唇膏机不能工作， 压粉片破碎， 盖内螺纹滑牙， 包装没有打印日期	标签漏印一大段说明， 瓶中留有模具边料， 唇膏锥面有针孔， 在片中看到未分散的颜料颗粒， 在外盖上有机器的划痕， 打印日期不符	印刷个别字母缺陷， 模具表面缺陷，如"橙皮"， 唇膏锥面火焰上光稍有不平整， 表面花纹图案稍有不平整， 盖外面有磨损标记， 字迹模糊，但仍可看得见

根据BS6001定义，重大缺陷是指那些会危及人的生命安全的缺陷，对于化妆品工业这样定义不适用。有人建议，对化妆品来说重大的缺陷应是那些使产品不稳定和不安全的缺陷；主要缺陷是指定那些外观或功能明显受损的缺陷；较小的铁陷是那些外观或功能没有明显受损的缺陷。上述的原则也可用于包装组件的质量控制。

三、设定AQL

三种类型的缺陷对产品的外观和性能影响程度不同，所以它们设定AQL也不应相同。AQL的设定与很多因素有关，其中也包括经济因素。一般说来，重大缺陷AQL设定在0.1～0.25；主要缺陷设定在1～2.5；较少缺陷设定在6.5～10。AQL只是统计质量控制的设定参数，不同的产品具体情况也不同。

四、选择正确的取样计划

设定AQL后，选择正确的取样计划。一般情况下，采用一次取样法。有关该种取样法的详情，可参阅统计学有关资料。

第四节　化妆品生产过程的卫生管理

化妆品和洗涤用品的微生物的质量是很重要的。产品的微生物沾污不仅能影响产品的功能和稳定性，而且最重要的是影响使用时的安全性。化妆品因微生物繁殖会发生腐败变质，通常表现为产品变臭，产生气体，出现丝状菌，以及变色、沉淀、分离等物性变化。

一、生产过程中和使用过程中的微生物污染

生产过程中的污染称为一次污染，消费者在使用过程中的污染称为二次污染。二次污染是因为使用时不注意卫生而造成的，责任主要在于消费者本身。二次污染是很难避免的，只能从适当加强防腐能力和减少污染菌的入侵着手，如选择合适防腐剂体系和设计封闭好的包装或使用单向阀门。

一次污染的防止也存在很大的困难。不管何种类型的微生物，只要有水、碳源和氮源、矿物质和痕量的金属、氧(嗜氧细菌需要)、合适的温度和pH值等微生物都可以生长繁殖。大多数化妆品体系都具备微生物生长和繁殖的条件。在生产过程中，各种因素都可能引入微生物，由于考虑产品的安全性，防腐剂使用受到一定的限制。要防止一次污染是比较困难的，这不单纯是技术水平的问题，经营管理水平也不容忽视。防止微生物污染的基本对策是通过生产过程的卫生管理来彻底防止一次污染。

二、生产过程中微生物污染的来源及其对策

整个生产过程中，从原料进厂，经过多道工序制成产品，各种各样的因素会引起一次污染，如图7-5-3所示。

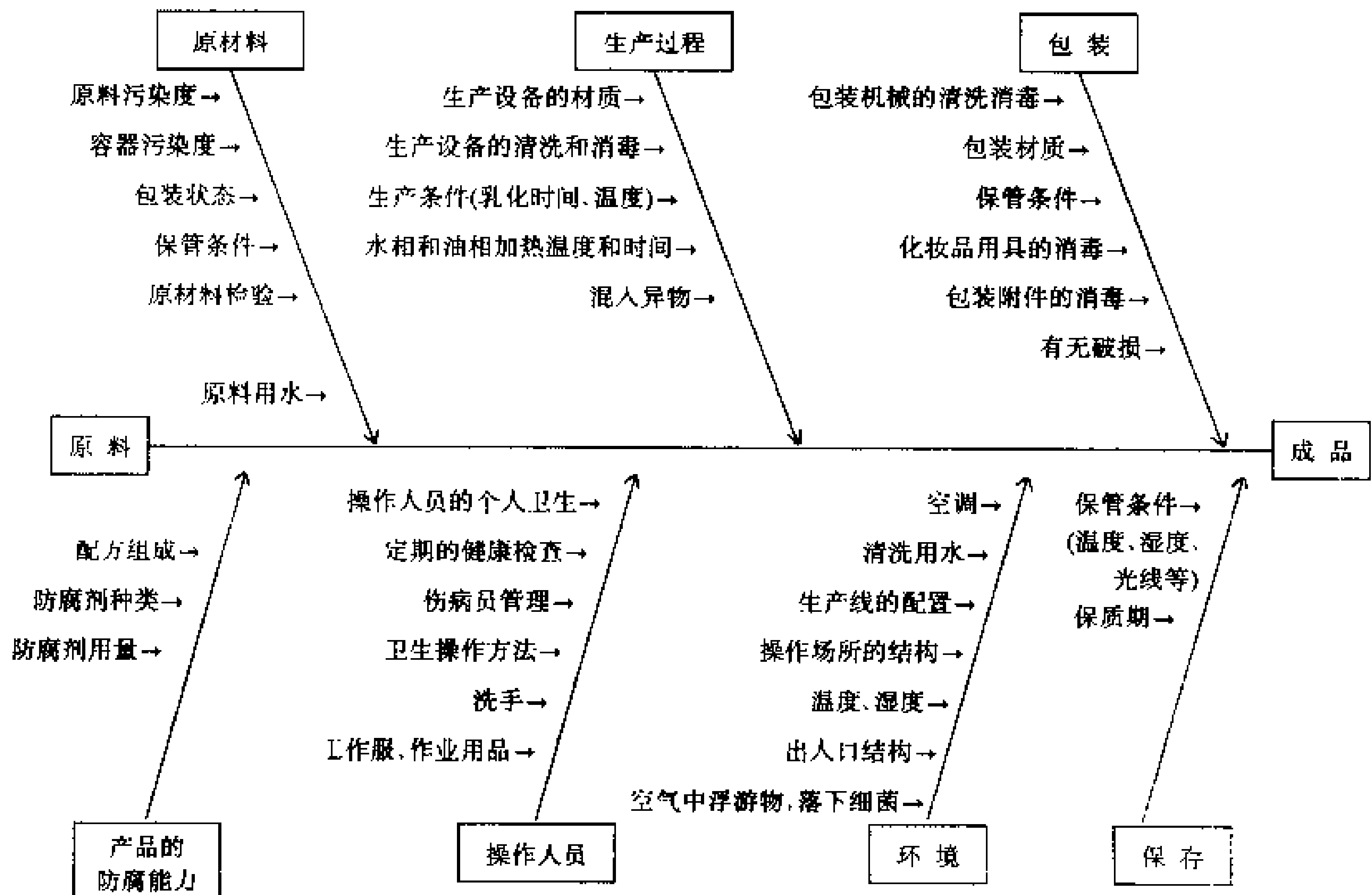


图 7-5-3 可能造成生产过程微生物污染的因素

(一) 原料

化妆品使用原料的种类繁多，来源也各异，大多数化妆品原料都受到不同程度的微生物污染，如果这些受微生物污染的原料，不经处理而直接用于化妆品生产，必然会造成化妆品较严重的一次污染。

易引起微生物污染的原料包括天然动植物成分(如提取物、浓集物和酶等)、碳水化合物和苷类、蛋白质及其衍生物、天然胶质和水溶性聚合物、粉体(如滑石粉、高岭土、膨润土、淀粉等)、色素(如无机颜料、染料等)、离子交换水、表面活性剂的水溶液等。油脂、高级脂肪酸和脂脂醇、醇类、酯类、香料、浓表面活性剂、甘醇类、酸、碱等受污染程度较少。

有些原料在制造过程中无法灭菌，就应当采用适当的方法进行事先灭菌处理，如一些粉体可事先用气体灭菌或γ射线辐照灭菌，在化妆品和制药工业中常用加热灭菌、微滤灭菌。需要加热配制产品，如加热至85～90°C，保持20～30min，可灭除绝大部分细菌(芽孢菌除外)。

进厂入库的原料应符合严格的卫生标准。检验合格入库的原料的贮存和处理应尽量做到下述的要求:

① 已检验合格的原料应存放在有明确标志的地方，未检验的原料存放在隔离室。

② 仓库的环境保持应清洁和卫生，经常打扫清洁和消毒。

③ 所有原料应离地存放，环境要干燥。

④ 仓库应尽可能保持恒定的温度和湿度。

⑤ 液体原料的贮罐一定要有盖，出口和入口也应有盖。

⑥ 各批原料尽可能的按进料日期的顺序使用，减少原料贮存的时间。

⑦ 使用完的原料容器绝不返回原料仓库，也不应留在生产车间。

⑧ 当原料贮存期较长时，应先检验微生物质量后再使用，按常规每3～6个月检验一次。

(二) 化妆品生产用水

见本篇第四章第二节。

(三) 生产设备和灌装设备

化妆品生产设备包括乳化罐、贮罐、管道、阀门、接头、流量计、过滤器、泵和灌装机等，这些设备多数是化工生产通用设备，在设备设计时常常没有从清洁卫生方面考虑，拆卸较麻烦，又难以完全清洗灭菌，成为产品微生物污染源。近年来，一些生产设备的公司结合化妆品生产的卫生要求，设计生产适合于化妆品生产的设备。选用优质的不锈钢材料(如304和316L型不锈钢)，容器和连接部分避免死角，锐弯采取容易装卸的快装式的阀门和联接件，用不锈钢波纹管代替橡胶管作软连接部件等，这大大地方便了设备的清洗和消毒，改善了设备的卫生水平。由于化妆品生产多数为间歇性生产，产品种类繁多、设备多数为通用设备，所以设备的清洗和消毒已成为化妆品生产过程卫生管理一个重要的问题。设备或管线上局部微生物污染，产品流过时都会不断地沾污产品。

1. 设备的清洗

排除生产设备中的微生物首先必须将设备清洗干净。为有效地、较彻底地清洗设备应考虑设备的类别和沾污的类型，计划清洗的方法，然后，正确地选择清洗工具、洗涤剂类型和适合的浓度，以及正确使用的方法等。订出各类生产设备和灌装设备的清洗计划和常规清洗工作的时间表。

洗涤剂的选择是最重要的，在选择时应考虑的因素包括：被清除污物的类型，被清洁表面的类型和材料，清洗过程使用的水的硬度，需要特别杀灭微生物的特性，安全性和

经济成本也应考虑。

任何设备清洗包括四种作用：机械作用(如冲洗、洗擦)、化学清洗作用(如洗涤剂去污作用、溶解和乳化等)、清洗过程的加热(升温至某一温度)和接触时间的作用。这四种作用都会加快洗涤过程。常常是几种因素同时起作用。

化妆品工业使用的清洗方法包括：浸泡、喷雾、局部清洗、高压冲洗和内部循环清洗等。针对不同类型设备采取不同的方法。设备和管线上的沉积物和粘附污物的清除是较困难的，常常需要浸泡、溶解、加热，并结合机械作用才可清除，特别处于死角的残渣，需要拆卸后才可清除干净。这些残渣是滋长微生物的主要来源。容易积存残渣的地方包括阀门、出口和入口、过滤器、灌装机的活塞和泵。

洗涤剂的选择应考虑到防止设备腐蚀、对残留物的溶解和乳化作用，防止洗涤过程形成沉淀和垢物，溶解完全和迅速，成本核算等。洗涤剂包括皂类、合成洗涤剂、碱类和特殊洗涤剂。皂类遇硬水会有沉淀生成，其润湿能力差，但对碱类溶解能力较高。阳离子表面活性剂一般不用作清洗，只用作消毒。阴离子表面活性剂，如十二烷基磺酸钠使用最广泛，但它对碱的溶液能力较差。非离子表面活性剂遇硬水不会沉淀，呈低泡。两性表面活性剂一般只作消毒剂。碱类洗涤剂，如氢氧化钠溶液，碱金属磷酸盐，清除硬的残渣很有效，特别是不希望产生泡沫的机械和设备洗涤时更为适用，但碱类不具有润湿作用和乳化作用，它也是较常用的洗涤剂。

洗涤剂常常也有杀菌作用，热水(60～80°C)能杀灭几乎全部植物细胞，但只能杀灭少量芽孢类细菌。洗涤剂常常会增强加热灭菌的作用，例如63°C热水处理30min将杀灭除耐热细菌和芽孢类细菌以外的全部细菌，但如果添加$w=1\%\sim3\%$ NaOH，在相同的条件，将杀灭全部耐热细菌和大部分芽孢类细菌。

2. 设备消毒

设备清洗后必须进行消毒。消毒的方法有蒸汽消毒和化学消毒。

(1) 蒸汽消毒

蒸汽消毒是消毒设备最有效和可靠的方法。被消毒的设备必须是耐热的。消毒的效果与接触时间有关。敞口容器消毒时蒸汽发生器出口的最低温度为72～80°C时，一般需要30 min;密闭容器，一般压力0.05～0.1MPa，接触时间约为30min;如果是耐压容器，使用高压蒸汽，接触时间可缩短至5min。

蒸汽消毒的优点是效果好，消毒后不需冲洗，适用于封闭系统和箱型装置内细小部件灭菌。其缺点是能源消费较大，需要有锅炉，它只是单纯的消毒，没有清洗作用，事先必须清除残渣。

属于同一类型的消毒法还有热水消毒，用90°C的热水进行循环，对管路消毒较合适，消毒效果很好，对设备无腐蚀作用，同时具有清洗作用。

(2) 化学消毒

化学消毒是利用各种杀菌剂进行消毒。设备消毒常用的消毒剂包括醛类、酚类、乙醇、次氯酸盐和氯胺、季铵盐和碘伏。有关这些消毒剂的结构和性能可参看第一篇第六章有关部分。

醛类主要是甲醛，它是医学上常用的消毒剂之一。它的液体和气体均有较好的杀菌、

杀病毒和杀真菌作用。具有杀菌力强，杀菌谱广，对设备无防腐性，对人毒性低等特点，除直接接触消毒外，它的蒸气也有消毒作用。一般使用w=0.2%～0.5%浓度溶液，接触时间约为20～30min，最好在密封容器内进行。当空气中含有1mg/L甲醛，作用20～50min可以杀火细菌。其缺点是有刺激性气味，消毒后需充分冲洗。

酚类消毒剂品种很多，较常用的煤酚皂溶液，俗名来苏儿(Lysol)，它是目前国内常用的消毒剂，其主要成分甲酚质量分数约占50%，其他成分是植物油、氢氧化钠等。它经皂化作用而制成。煤酚皂溶液能杀灭包括绿脓杆菌在内的细菌繁殖体，对结核菌和真菌有一定杀灭能力，能杀死亲脂性病毒，但不能杀灭亲水性病毒，w=2%溶液经10～15min能杀死大部分致病性细菌。一般消毒可使用w=1%～5%溶液，浸泡、喷洒或擦拭，作用时间30～60min。缺点是配制时勿使用硬度过高的水，它会污染水源引起公害，故已逐渐被其他消毒剂所取代。酚类溶液适用于消毒器皿和工作服。

醇类消毒剂主要是乙醇，约ρ=70%乙醇消毒最有效，主要用于器皿、小容器和小部件的消毒。

含氯消毒剂常用的为次氯酸盐和氯胺，最常用的是漂白粉和次氯酸钠。适用于设备、容器和器皿的消毒。消毒前应将容器或器皿清洗干净，用新鲜配制的含氯溶液，消毒大型容器和设备，应使用$(50\sim100)\times10^{-6}$浓度有效氯；喷雾处理大型设备时，可选用200×10^{-6}浓度有效氯，通常为10s或更长。目前，美国消毒牛奶盛器和制奶设备时，规定至少需要50×10^{-6}浓度的有效氯，于24°C时作用1min。在喷雾消毒中氯量应加倍。含氯消毒剂的优点是可杀灭所有类型的微生物，使用方便，价格低廉。缺点是易受有机物及酸碱度的影响(使用时pH最好≥9)，能漂白、腐蚀物品，有的品种不够稳定，有效氯易丧失。

季铵盐消毒剂是阳离子表面活性剂。由于其低浓度有效，副作用小，无色，无臭，无刺激作用，低毒性，安全性高。尽管它对一些细菌的杀菌作用稍低于其他消毒剂，抗菌谱范围也较窄，对小型病毒无效，应用上受到一定的限制，但它的水溶性好，使用方便，性质稳定，耐热、耐光、耐贮存，现在已较常应用于医疗方面和工业上消毒。它的缺点是对部分微生物效果不好，价格较高，配伍禁忌较多、杀菌效果受有机物影响较大。常用季铵盐类的消毒剂有新洁尔灭和杜灭芬。清洗设备一般使用1：2000～1：5000水溶液，接触时间5～10min，消毒后需充分冲洗，由于阳离子表面活性剂易被吸附，特别是纤维表面，即使冲洗后仍能吸附一些消毒剂，保持消毒作用。

碘伏是碘与表面活性剂的不定型结合物。表面活性剂起载体与助溶的作用，碘伏在溶液中能逐渐释放出碘，以保持较长时间的杀菌作用。常用碘伏是聚乙烯吡咯烷酮－碘和聚乙氧基乙醇－碘。碘伏的优点是：有广谱杀菌作用，能杀灭细胞芽胞，气味小、对粘膜无刺激，毒性低，贮存稳定，只要溶液颜色未退，即表示仍然有效(可作为有效性指示)，无腐蚀性(除银及其合金外)，物品染上其颜色后很易洗去，兼有清洁剂的作用。其缺点是载体表面活性剂受溶液中拮抗物质的影响价格较高，设备消毒需要的最低浓度12.5～50mg/L，作用时间1～10min。

长期使用单一的消毒剂会造成微生物对消毒剂的适应性，设备消毒最好有较长期的计划，轮流使用不同的消毒剂。一般常用季铵盐与次氯酸盐轮流使用。

图7－5－4为设备清洗和消毒一般流程图。

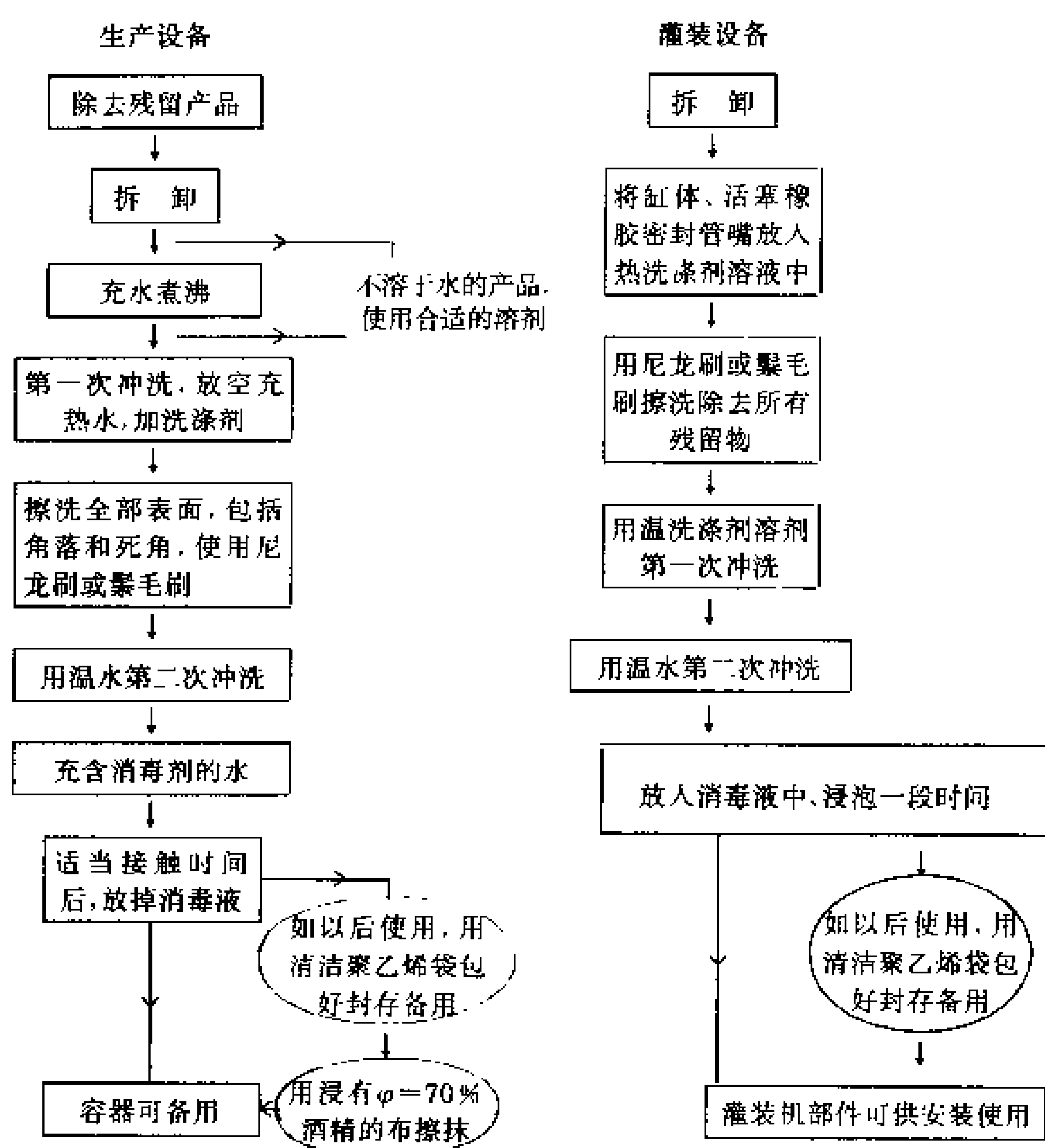


图 7－5－4 化妆品生产设备清洗和消毒流程图

(四) 生产流水线的配置和生产车间的环境

生产流水线的配置和生产车间的环境是实现化妆品生产过程良好卫生管理的基本条件。这是在设计和建设厂房时首先应考虑的重要问题。

1. 生产流水线的配置

大部分化妆品属非无菌产品和可灭菌产品，只有极少数属无菌产品，或不可灭菌产品。化妆品生产流水线的配置可按一般洁净厂要求设计。化妆品洁净厂房设计还没有专门的规范，但可参考已有的洁净厂房设计规范(GBJ 73—84)和医药工业洁净厂房设计规范(1994年5月)。车间布置应考虑下列问题:

① 明确整个车间的分区。一般生产区无洁净级别规定。控制区洁净级别分为100000及大于100000级。洁净区的洁净级别为10000级或局部100级，根据具体要求而定。尽量减少洁净区的面积。车间生产区人员净化程序如图7－5－5所示。

② 按工艺流程合理紧凑地布置，避免人流和物流交叉混杂，造成污染。

生产区域布局要顺应工艺流程，避免生产流程的迂回、往返。洁净厂房中人员和物料出入口应分别设置。原、辅料和成品出、入口也宜分开设置。物料传递路线尽量短捷，减少在走廊内输送，相邻房间之间的物料传递尽量利用传送带和窗口传递。人员和物料电梯宜分开。电梯不宜设在洁净区内，必须设置时应有缓冲区。货梯与洁净货梯分开。

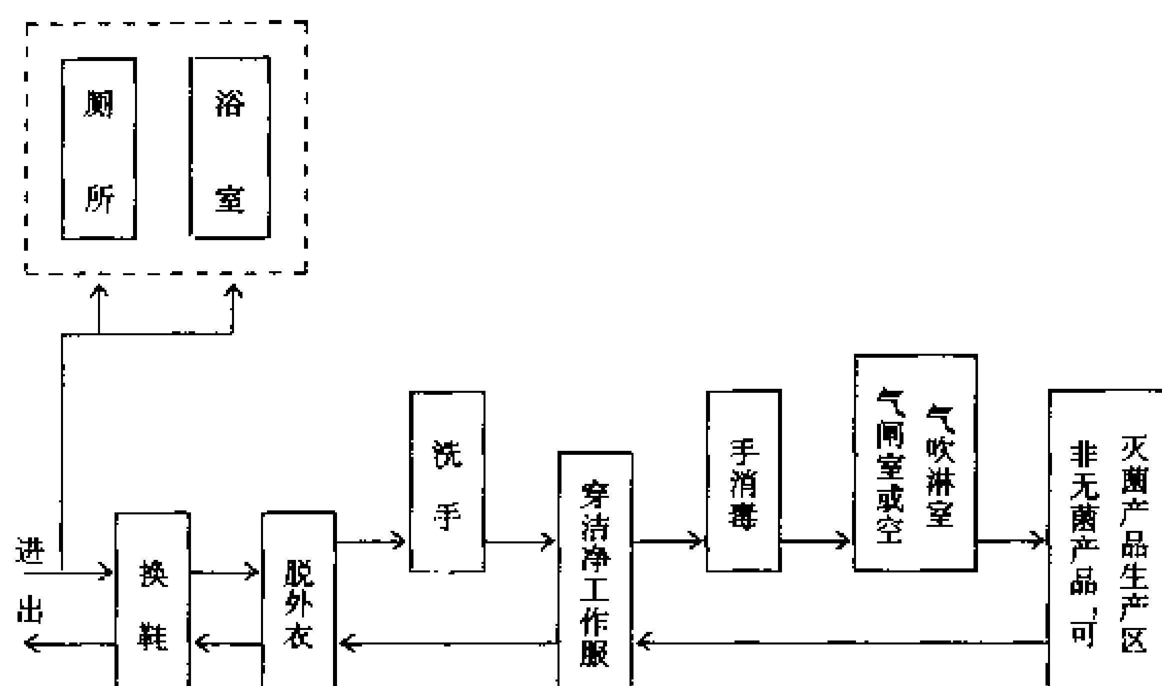


图 7-5-5 非无菌产品、可灭菌产品生产区人员净化程序

③ 对有空气洁净度要求的房间宜靠近空调机房，并布置在上风侧。空气洁净度相同的房间相对集中。洁净级别和卫生要求不同的房间相互联系中要有防污染措施。

④ 人员和物料进入洁净区应用各自净化用室和设施。

⑤ 洁净区内应设置与生产规模相适应的原材料、半成品，成品存放区，并应分别设置待验区、合格品区和不合格品区。

⑥ 生活用室，如厕气、淋浴室均应设置在人员净化用室区域外。

⑦ 设备和管道安装尽可能的考虑容易清洁，减小藏污纳垢的死角。穿墙和穿过楼板的地方一定要封好。

⑧ 要考虑防止昆虫、动物进人车间的措施。

2. 生产车间的环境

生产车间的环境卫生控制可大大地减少微生物沾污的危险。一般化妆品生产车间要求平滑地面(如水磨石或其他防尘地面)、光滑易清洗的墙壁(如1.2～1.5m高的瓷砖贴面)和平整不易沾灰的天花板。便于随时清洗，不易沾污。下水道一定有盖。有固定的废物桶，经常清理，尽量不积存废物。卫生间远离洁净区，经常保持清洁和消毒。生产车间应每天进行紫外消毒，定期进行化学消毒。

(五) 包装容器和附件

化妆品的内容物因容器和附件而污染的情况是屡见不鲜的。容器生产厂家的卫生环境较难保证容器清洁，外部和偶然的微生物沾污存在，容器在使用前应清洗和消毒。一些包装容器附件，如内盖、垫片等，一些附属的涂抹工具，如刷子、眼影笔、粉扑、海绵和指甲油涂抹刷等，都应经过灭菌和防菌的预处理。一些香皂包装纸、盒和标签也需进行防霉处理，特别是销售到湿热地区的产品。

(六) 操作人员的个人卫生和管理

直接参加生产的操作人员也是应该重视的污染源。人的皮肤、手指、毛发(男士胡须)、呼气、衣服和鞋等会带入大量的微生物。为了防止这类污染，除了考虑采用自动化操作外(物料管道输送)，通常在操作中应注意如下几项：

① 清洁的服装和工作帽。进入生产车间必须换洁净工作服、带工作帽、穿工作鞋。有

些工种需要带口罩和手套。

② 手的清洁。开始工作前，或终止工作再开始操作时，特别是上厕所以后，午餐后再上班，均切勿忘记洗手。最好用消毒药皂洗手，经常修剪指甲，保持手和指甲的洁净。

③ 个人健康管理：经常检查操作人员是否患有皮肤病、化脓性疾病、手指创伤、伤风(咳嗽流鼻涕)等。对异常者应及时进行调整，特别要暂时调离与内容物直接有关的岗位。

参考文献

〔1〕国家技术监督局，《质量管理和质量保证标准，GB/T6583—1994》。

〔2〕Dupuis, J. et al, Quality and legistation, in Chemistry and Technology of the Cosmetics and Toiletries Industry, Williams, D.F. eds, Blackie Academic & Professional, London, 1992, pp. 302～314

〔3〕Knowlton, J. et al, Handbook of Cosmetic Science and Technology, Elsevier Advanced Technology, oxiford, 1993, pp. 397～434

〔4〕Wilkinson, J.B. eds, Cleanliness, Hygiene and Microbiological Control in Manofacture, in Harry's Cosmeticology, 7th, Chemical Publishing Company, Inc., New York, 1982, pp. 877～897